Lehrbuch der organischen Chemie

von

J. E. Schlossberger.

Lehrbuch

der

organischen Chemie

mit besonderer Rücksicht

auf

Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirthschaft

von

J. E. Schlossberger,

Med. et Chir. Dr., Professor der Chemie an der Universität Tübingen, früherem ersten Assistenten an dem Laboratorium der Universität Edinburgh.

Zweite, durchaus revidirte und vielfach vermehrte Auflage.

Stuttgart,

J. B. Müller's Verlagsbuchhandlung.

1852.

Druck der K. Hofbuchdruckerei Zu Guttenberg in Stuttgart.

Seinem hochverehrten Lehrer

Justus Freiherrn von Liebig,

dem

anerkannt grössten Förderer der organischen Chemie,

als geringes Zeichen seiner Dankbarkeit

der Verfasser.

Vorwort zur ersten Auflage.

Der Verfasser hat sich bei der Ausarbeitung des vorliegenden Werkes das Ziel gesetzt, den gesammten Inhalt der organischen Chemie, nach Grundlage der neuesten Forschungen, in möglichst gedrängter und übersichtlicher Form darzustellen.

Er bestrebte sich, bei der angegebenen Tendenz des Buchs die richtige Mitte einzuhalten zwischen den kurzen Grundrissen und Leitfaden, sowie den grossen, umfangreichen Hand- und Lehrbüchern der organischen Chemie. Zugleich war sein angelegentlichstes Bemühen stets dahin gerichtet, die praktische Seite, d. h. die Anwendung dieser Wissenschaft auf Thier- und Pflanzen-Physiologie, auf Pharmacie, Landwirthschaft und Technik einleuchtend, aber mehr in allgemeinen Zügen hervorzuheben, während er das minder wichtige Detail aus den genannten Richtungen der angewandten Chemie, den jene Fächer ausschliesslich abhandelnden Werken zuwies.

In wie weit es dem Verfasser gelungen seyn dürfte, dem so bezeichneten Ziele nahe zu kommen, wo und in wiefern er der Lösung seiner Aufgabe fern geblieben, darüber mögen Sachverständige — mit Nachsicht — ihr Urtheil abgeben.

Der Plan der Eintheilung in sog. natürliche chemische Familien beruht mehr auf praktischen, denn streng wissenschaftlichen Gründen. Uebrigens dürfte mit Recht bezweifelt werden, ob überhaupt in der organischen Chemie schon der Zeitpunkt der in- oder extensiven Ausbildung gekommen ist, bei dessen Erreichung ein streng wissenschaftliches und rein künstliches Eintheilungsprincip mit sicherem Erfolg und in vollständiger Folgerichtigkeit sich möchte durchführen lassen. Die Anfänger im Studium der Chemie, sowie diejenigen, die der ausserordentlich raschen, neuen Entwicklung der organischen Chemie nicht ganz gefolgt sind oder haben folgen können — sie alle werden sich kaum darüber beschweren, dass z. B. in diesem Lehrbuch nicht die Laurent-Gerhardt'sche Gruppirungs- und Benennungs-Weise in volle Anwendung gebracht worden ist.

Sollte das Werk bei den Freunden der Chemie gehörige Unterstützung finden, so beabsichtigt der Verfasser in gewissen Zwischenräumen etwa von 1—2 Jahren, kurze Ergänzungshefte dazu folgen zu lassen.

Rücksichtlich der leider nicht ganz unbedeutenden Zahl von Druckfehlern wird in der Entfernung der Druckerei vom Wohnorte des Verfassers wenigstens einiger Entschuldigungsgrund gefunden werden können.

Tübingen, im October 1849.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste Ausgabe eines wissenschaftlichen Lehrbuchs ist, wie für den Verleger, so meist auch für den Verfasser mehr oder weniger ein Versuch. Wenn das Glück und das Publikum dem Buche wohlwollen, so untergeht es seine zweite Probe und seine eigentliche Läuterung in einer neuen revidirten Auflage, und die Kritik darf und soll an eine solche den Prüfungsmaassstab weit strenger anlegen.

Der Verfasser vorliegenden Werkes hat sich, durchdrungen von dem Bewusstseyn dieser gesteigerten Anforderungen, die Sache nicht leicht gemacht, sondern das ganze so umfangreiche Material noch einmal gründlich durchgearbeitet, die Mängel im Ausdruck, sowie die Lücken im Inhalt möglichst verbessert und die gesammten neuesten Forschungen in der organischen Chemie in gedrängter und verarbeiteter Weise der neuen Ausgabe einverleibt. In dem speciellen Theile des Werkes namentlich dürfte sich kaum ein Bogen vorfinden, der nicht nach allen diesen Richtungen hin den entschiedenen Ausdruck dieses Strebens nach möglichster Verbesserung an sich trüge. Daneben wurde der allgemeine Plan des Buches, und hauptsächlich die praktische Eintheilung in eine Art natürlicher Familien beibehalten, da sie sich nicht nur in meinen eigenen akademischen Lehrvorträgen erprobten, sondern auch von vielen meiner sachverständigen Freunde und Wissenschaftsgenossen als zweckgemäss und erleichternd für das Studium anerkannt wurden.

Der Verleger hat durch ausgezeichnete Schrift und treffliches Papier den sprechenden Beweis seiner Bemühungen und seines Interesses für das Werk geliefert.

Tübingen, im August 1851.

Julius Schlossberger.

Inhaltsübersicht.

I. Allgemeiner Theil S. 1—52 (incl.).

II. Specieller Theil S. 53—546.

Register.

Organische Chemie.

I. Allgemeiner Theil.

Begriff und allgemeine Eigenschaften der organischen Körper.

Man hat in der neueren Chemie, seit dem ausserordentlichen Anwachsen ihres Umfangs und Inhalts, die dringende Nothwendigkeit eingesehen, im Interesse der Uebersichtlichkeit und klareren Darstellung eine umfassende Abtheilung ihrer Gegenstände vorzunehmen. Mit dem meisten Beifall und dem besten Grunde ist hiefür, abgesehen von der angewandten Chemie, die je nach ihren speziellen Richtungen abgetheilt wird, die Sonderung in zwei Theile, die unorganische und die organische Chemie, gewählt worden. Die Gegenstände beider Lehren umschliesst zwar dasselbe Band, nämlich das der unabänderlichen chemischen Gesetzmässigkeit, aber sie unterscheiden sich doch in so eingreifender und auch in so praktisch brauchbarer Weise, dass keine andere Zerfällung des grossen Ganzen der chemischen Thatsachen und Ansichten der angegebenen vorzuziehen oder auch nur gleichzustellen seyn dürfte.

Das Gebiet der unorganischen Chemie begreift die Lehre von dem chemischen Verhalten derjenigen Stoffe in sich, die allein oder vorzugsweise in der unbelebten Natur auftreten, oder aus den Materialien derselben (Luft, Wasser, Mineralien) ohne alle Mithülfe des Lebensprozesses und ohne Betheiligung seiner eigenthümlichen Erzeugnisse dargestellt werden können.

Im Gegensatze zu dem Vorhergehenden umfasst die organische Chemie (keine Elemente, sondern) durchaus nur Kohlenstoffverbindungen, die im lebenden Organismus allein (oder vorzugsweise) gebildet werden; dann deren Umänderungsprodukte, soweit sie (gewöhnlich) nicht aus rein mineralischen Substanzen ebenfalls zu erhalten sind.

Schon aus dem so bezeichneten Inhalte beider Haupttheile der Chemie ergibt sich, dass einige Bekanntschaft mit den Lehren der organischen Chemie die nothwendige Voraussetzung bildet zum Verständnisse der organischen. Besteht doch die Hauptaufgabe der unorganischen Chemie in der Betrachtung der Grundstoffe (unzerlegter Körper), auch derjenigen, welche die organischen Verbindungen zusammensetzen; dann in der Lehre von den künstlich darstellbaren, also der Beobachtung und dem Versuch meist weit zugänglicheren Verbindungen der Grundstoffe, während die organische Chemie vorzugsweise die Erzeugnisse und Vorgänge der so ausserordentlich verwickelten Lebenserschei-

nungen zu erforschen hat. Ueberdiess werden die allgemeinen chemischen Thatsachen und Gesetze, die auch für die organische Chemie unbedingte Gültigkeit haben (so die Lehren von der chemischen Verwandtschaft, von den sogenannten chemischen Proportionen, von dem Zusammenhang zwischen chemischen und gewissen physikalischen Eigenschaften, von der Bezeichnungsweise durch chemische Formeln u. s. w.), am besten an den einfacheren unorganischen Beispielen erläutert.

Wohl zu unterscheiden von den organischen Körpern sind die organisirten Substanzen, welcher Ausdruck sich auf die Form und Verrichtung (also Zellen, Gefässe u. a.) bezieht. Ueber die Art und Weise, wie in den organisirten Stoffen die unorganischen Beimengungen vorhanden sind, hat man sich namentlich in der letzten Zeit wieder eigenthümliche Vorstellungen gebildet (z. B. H. Rose), von denen später an gelegenerem Orte ausführlicher die Rede seyn soll.

Die Verbindungen organischer Materien mit unorganischen, z. B. von organischen Säuren mit unorganischen Basen und umgekehrt, könnten an sich mit gleichem Rechte in beiden Abtheilungen der Chemie eine Stelle beanspruchen. Da aber aus dem eben Gesagten der einzig zweckmässige Gang des chemischen Studiums (vom Einfachen zum Zusammengesetzteren fortschreitend) erhellt, so erspart man sich zahllose Wiederholungen, wenn man diese Verbindungen, die man halborganische nennen könnnte, erst in der organischen Chemie bespricht.

Die Versuche, allgemeine Merkmale zur Charakterisirung der organischen Stoffe aufzustellen, sind sehr mannigfacher Art und von sehr ungleichem Werthe. Wir wollen zuerst die besten dieser Erkennungszeichen zu einem Gesammtbilde der organischen Verbindungen zusammenstellen, und dann Einiges zu ihrer Beurtheilung beifügen. Die organischen Körper entstehen gewöhnlich unmittelbar oder mittelbar nur durch den Lebensprozess, d. h. sie sind entweder ausschliesslich dessen Erzeugnisse (z. B. Holzfaser, Faserstoff) oder aber sie können durch chemische Mittel nur aus diesen Erzeugnissen des Lebens erhalten werden (z. B. Benzoësäure, Krümmelzucker). Sie enthalten alle Kohlenstoff, und zwar immer mehr als ein Atom desselben, und mindestens noch eines der drei übrigen sogenannten organischen Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff; sehr selten gehen andere Grundstoffe, am häufigsten noch Schwefel und Phosphor, als wesentliche Bestandtheile in ihre Verbindungen ein; gewisse Grundstoffe (so die grössere Zahl der Metalle) sind noch nie als wesentliche (sogenannte integrirende) Bestandtheile in denselben nachgewiesen worden (natürlich mit Ausnahme der halborganischen Verbindungen, siehe oben). Eine Folge ihres ausnahmslosen Gehalts an Kohlenstoff ist die, dass sie alle, selbst die flüchtigsten, beim Erhitzen verkohlen, Kohle abscheiden lassen (bei den sehr flüchtigen gelingt dieses nur beim Hindurchleiten durch sehr lange weissglühende Röhren). Alle können sich noch mit Sauerstoff verbinden, alle sind unter geeigneten Umständen verbrennlich (hierauf beruht die ganz allgemeine Anwendbarkeit der nachher zu beschreibenden sogenannten Elementaranalyse). Ihr spezifisches Gewicht ist immer niederer als 2,5 (Wasser gleich 1 gesetzt), natürlich wieder abgesehen von den halborganischen Verbindungen. Im Allgemeinen haben sie vergleichungsweise hohe Atomzahlen ihrer Bestandtheile und bilden die zusammengesetztesten Verbindungen; eine häufige Folge dieser complicirten Zusammensetzung ist die Leichtigkeit, mit der das Gleichgewicht zwischen ihren Bestandtheilen erschüttert wird, und die Mannigfaltigkeit der Umsetzungsweisen und Umsetzungsprodukte bei den organischen Körpern.

In ihrer Vereinigung bilden die angegebenen Merkmale eine hinreichende Gewähr zur sicheren Unterscheidung organischer von unorganischen Materien. Aber sowie diese Vereinigung der Erkennungsmittel gebrochen wird, so ist auch dem Zweifel und der Ungewissheit Thür und Thor geöffnet. Die nachstehende Prüfung des Einzelwerthes einiger der oben angeführten Kennzeichen wird auch hier die Bestätigung einer allgemeinen naturwissenschaftlichen Wahrheit ergeben, dass nämlich zwischen den Gebieten und den einzelnen Körpern der Natur nirgends eine durchaus scharfe Grenze, eine völlig unausfüllbare Kluft sich vorfinde.

Prüfen wir z. B. die hervorgehobenen Eigenthümlichkeiten in der Zusammensetzung, so begegnen wir unzweifelhaft unorganischen Substanzen, die ebenfalls Kohlenstoff und einige der übrigen sogenannten organischen Grundstoffe (N, H, O) enthalten, ja in dem anderthalbfach kohlensauren Ammoniak ($2\,NH^4\,O + 3\,CO^2$) sind diese alle, und nur mit einander, verbunden. Die organischen Körper sind allerdings vergleichungsweise sehr complicirt aufgebaut; man denke nur an eine der wichtigsten fetten Säuren, deren einfachster Ausdruck $68\,C + 68\,H + 5\,O + HO$ ist; allein es gibt doch auch ziemlich einfache organische Verbindungen, z. B. Kleesäure ($C^2\,O^3 + HO$), während wiederum für manche unorganische Verbindungen sehr verwickelte Formeln nothwendig werden, so für manche kieselsaure Verbindungen, so auch für den Ammoniakalaun ($NH^4\,O + SO^3$ verbunden mit $Al^2\,O^3 + 3\,SO^3$, wozu nicht weniger als 24 Atome Wasser treten). Die organischen Körper sind oft sehr leicht entmischbar, doch mehrere auch sehr beständig (Bernsteinsäure, *Paraffin*); auf der andern Seite sind Chlorstickstoff, Wasserstoffsuperoxyd Beispiele von unorganischen Körpern, die wohl an Neigung zum Zerfallen in andere Verbindungen alle organischen Stoffe übertreffen. Es würde zu weit führen, jeden der obenbezeichneten Charaktere in seiner Vereinzelung auf die Probe zu stellen, und es kann an den vorstehenden Beispielen um so mehr genügen, als sich im Verlaufe unserer Betrachtungen noch hier und dort Gelegenheit zur Wiederanknüpfung dieser allerdings sehr wichtigen Prüfung ergeben wird.

Die Analyse von Gemengen von organischen Materien ist desshalb so schwierig und an Genauigkeit der unorganischen Analyse häufig so sehr nachstehend, weil die organischen Stoffe so leicht veränderlich sind und unter dem Einflusse von Wärme, Säuren, Alkalien überaus leicht modificirt oder vernichtet werden, während gerade diese Mittel zur Trennung unorganischer Substanzen von höchst bedeutendem Werthe sind. Nur ganz neutrale Reagentien oder indifferente Lösungsmittel (wie Wasser, Weingeist, Aether, Oele) finden bei der Analyse von organischen Gemengen eine allgemeinere Anwendung; in manchen Fällen kann auch von der Destillation (und namentlich von der fractionirten Destillation) hiebei Nutzen gezogen werden. Beinahe allein in den Fällen, wo die Verwandtschaftskräfte organischer Körper deutlicher ausgesprochen sind, z. B. bei den organischen Basen oder Säuren, kann man sich auch unorganischer Säuren oder Basen als Scheidemittel bedienen.

Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie.

Nachdem nun hiemit der Gegenstand der organischen Chemie genügend bezeichnet worden, gehen wir zu der Geschichte derselben über; ein gedrängter

Entwurf ihrer Schicksale und Entwicklung wird vielleicht am besten die Betrachtung ihres jetzigen Zustandes vorbereiten. Dieser Entwurf kann nicht befriedigend gegeben werden, ohne gleichzeitige Berücksichtigung der wichtigsten Erscheinungen und Fortschritte in der unorganischen Chemie.

Die Chemie ist so alt als die Menschengeschichte. Dieser Ausspruch lässt sich vertheidigen, wenn man einzelne Beobachtungen und durchaus zusammenhanglose Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften einiger Körper überhaupt Chemie nennen will. Ein vernünftiges Wesen mit gesunden Sinnen in Verhältniss gesetzt zu der unbelebten und zu der belebten Natur, befindet sich alsbald im vielseitigsten Wechselverhältnisse mit derselben; es empfängt unwillkürlich Eindrücke, es beobachtet, es wirkt nach aussen, um gewisse Eindrücke herbeizuführen, abzuhalten oder zu verändern. Die eiserne Noth und der blinde Zufall, der Trieb der Selbsterhaltung und der Hang zum Genuss, das Nachdenken über den Zusammenhang der Erscheinungen, die Erinnerung des Selbsterlebten und die Ueberlieferung von Anderen, endlich der Nachahmungstrieb und die Neugierde, sie alle müssen, in freilich für das Einzelne nicht zu bestimmendem Masse, dazu beigetragen haben, allmählig eine Anzahl von chemischen Kenntnissen schon unter den ältesten Völkern zu verbreiten. Es wäre lächerlich, auch nur Untersuchungen darüber anstellen zu wollen, ob wohl zuerst chemische Verhältnisse der organischen oder unorganischen Stoffe erkannt worden seyen; in stetem Zusammenleben mit beiderlei Körpern musste der Mensch von Anfang an sich an beiden gewisse Erfahrungen sammeln.

Spricht man aber von der Chemie als W i s s e n s c h a f t, als einem selbstständigen geordneten Ganzen von sicheren Thatsachen und begründeten Begriffen, so ist sie eine vergleichungsweise sehr junge Lehre, deren eigentlichen Beginn man kaum weiter zurückverlegen kann, als in die Mitte des 17ten Jahrhunderts; ja es ist vielleicht dieser Termin noch zu früh gesetzt, wenigstens beginnt die g e n a u e chemische Forschung, mit steter Rücksicht auf die Gewichtsverhältnisse erst in den letzten Jahrzehnten des verflossenen Jahrhunderts. Ihr o r g a n i s c h e r Theil nimmt jedenfalls erst in dieser Periode seinen wahren Anfang, und seine glänzende Entwicklung fällt durchaus in das laufende Jahrhundert.

Als treffliche neueste Geschichtsschreiber der Chemie sind H ö f e r und vor Allen K o p p zu nennen, deren ausgezeichneten Werken nachstehende historische Uebersicht grossentheils entnommen ist:

I. Periode: die des Alterthums.

D a u e r: vom Anfang der Geschichte bis zum Emporkommen der sogenannten Alchemie (5tes Jahrh. nach Chr.).

C h a r a k t e r: Zeit der v ö l l i g z u s a m m e n h a n g l o s e n, r e i n e m p i r i s c h e n, d e m G e h a l t u n d d e r A u s d e h n u n g n a c h h ö c h s t g e r i n g e n c h e m i s c h e n K e n n t n i s s e. Man gewinnt und verwerthet dieselben ohne wissenschaftlichen Zweck, nur mit Rücksicht auf ihre Nützlichkeit für das gemeine Leben, die Technik, die Heilkunde. Daneben einige Theorien, die nicht von Thatsachen ausgehen, sondern aus allgemeinen Sätzen abgeleitet werden, ohne alle Controlirung durch Versuch und Beobachtung.

Unter dem Durcheinander von einzelnen chemischen Thatsachen und

Methoden, die den Alten bekannt waren, finden sich merkwürdigerweise häufig organische Stoffe als die erstbekannten Beispiele gewisser grosser Körperklassen oder wichtiger Darstellungsweisen; so ist der Essig die älteste Säure, von der schon im alten Testament die Rede ist; das Terpentinöl vielleicht der erste Stoff, der durch Destillation gewonnen wird. — Wichtige Entdeckungen in dieser Zeit sind die Darstellung des Rohrzuckers, Stärkmehls, einiger Lackfarben (Verbindungen gewisser Metalloxyde mit organischen Farbstoffen), des Indigo's. Die Purpurfärberei der Alten kennen wir nicht mehr genau.

Einzelne Chemiker vom Fach aus dieser Periode können nicht namhaft gemacht werden; chemische Kenntnisse wurden wohl nur von verschiedenen Technikern und Aerzten erworben. Die Theorie von den sogenannten vier Grundstoffen des Aristoteles (384—322 vor Chr.) bezieht sich nur auf die vier Hauptzustände, in welchen die Materie erscheint. Feuer als Repräsentant der sogenannten unwägbaren Agentien (wie Licht und Wärme), Luft als Repräsentant des gasförmigen (oder elastisch flüssigen), Wasser des tropfbar flüssigen, und Erde des festen Aggregatzustandes.

II. Periode: die des Mittelalters.

Dauer: etwa 400 nach Christus bis zur Mitte des 17ten Jahrhunderts.

Charakter: die Chemie stellt hier schon eine Summe von Kenntnissen und Operationen dar; aber sie dienen nur verfehlten Absichten, die Chemie ist nicht Selbstzweck, wird nicht zum Zweck der Naturerforschung betrieben. Sie ist keine Wissenschaft, eher eine (wenigstens vermeintliche) Kunst.

Dieser grosse, etwa 1200jährige Zeitraum zerfällt in zwei Perioden, je nach dem Hauptziele der chemischen Forschungen:

A. Zeitraum der Alchemie.

Der Anfang dieser Ausartung des chemischen Strebens verliert sich in dunklen Fäden in das hohe Alterthum (Aegypten?); allgemeiner aber wird ihre Pflege im 5ten Jahrhundert nach Chr.; ihr Verfall beginnt mit dem Ende der mittelalterlichen Barbarei, doch erstreckt sie sich in einzelnen Anhängern sogar noch bis in das letztverflossene Jahrhundert.

Ihre Richtung und ihr Charakter ist theils durch Gewinnsucht, theils durch Schwärmerei bezeichnet, und sie verirrt sich zur Erreichung von eingebildeten Möglichkeiten in die abenteuerlichsten Ideen, Behauptungen und Versuche. Das Ziel, das nämlich die Alchemisten zuerst ausschliesslich verfolgen, ist das der Verwandlung unedler Metalle in edle; wesshalb man die Alchemie auch Goldmacherkunst genannt hat. Der sogenannte Stein der Weisen oder die Quintessenz sollte die Substanz seyn, die diese Umwandlung bewirken könne. Obgleich die Ansicht der Zusammengesetztheit der Metalle aus anderen Stoffen an sich nichts weniger als eine unsinnige Annahme ist, so war man doch zu dieser Idee in jener Zeit noch unendlich weniger berechtigt als heutzutage, wo die Ammoniumtheorie und die Lehre von den organischen Radikalen, die in vielen Punkten ganz die Rolle von Grundstoffen spielen, solche Gedanken als weit näher liegend erscheinen lassen.

Allmälig knüpft sich an die Meinung von der golderzeugenden Kraft des Steins der Weisen eine andere, jedenfalls noch weit grundlosere, die aber doch, so verkehrt sie war, desshalb einige Berücksichtigung verdient, weil sie für neue Richtungen in der spätern Chemie die Bahn brach. Es ist dieses die Idee, dass die Quintessenz *(Quinta essentia)* auch unschätzbare Heilkräfte besitze, ja dass sie eine Universalmedicin und ein Lebensverjüngungsmittel darstelle. Damit war zur häufigeren medicinischen Anwendung chemischer Präparate die Veranlassung gegeben, und die folgende Richtung, die der ausschliesslich medicinischen Chemie, vorbereitet.

Die berühmtesten Alchemisten sind: Geber, Rhazes (900 nach Chr.), Albertus Magnus (†1280 zu Köln), Basilius Valentinus, Roger Baco (der Wunderdoctor genannt), Raymund Lull (geb. 1235).

Der Gewinn an chemischen Thatsachen unter den Händen der Alchemisten ist nicht unbedeutend. Es bedurfte in diesen finstern Zeiten der mächtigen Impulse der Schwärmerei, des Ehrgeizes und der Gewinnsucht, um zur Naturforschung (als blossem Mittel) anzuspornen, und insofern haben die alchemistischen Bemühungen wohl mehr genützt, als wenn sie ihr so heiss angestrebtes Ziel erreicht und die Welt mit Gold beglückt oder das Kraut für den Tod gefunden hätten. Manche ihrer Entdeckungen mag uns wieder verloren gegangen seyn, denn ihre weitläufigen Folianten werden durch den mysteriösen Styl, die Beimengung von astrologischen und religiösen Geheimlehren, Unwissenheit oder absichtliche Dunkelheit grossentheils nahezu unbenützbar. In der organischen Chemie haben die Alchemisten vergleichungsweise weniger geleistet; doch lehrten sie den Weingeist reiner darzustellen, hatten wohl auch schon einige Kenntniss vom Aether; sie kannten verschiedene essigsaure Salze, die sauren Eigenschaften des Citronensaftes, viele Fette und ätherische Oele, und beschäftigten sich namentlich noch mit dem Weinstein *(Tartarus)*. Durch die trockene Destillation wurden sie mit manchen Zersetzungsproducten einigermassen bekannt.

B. Zeitraum der medicinischen Chemie (auch Iatrochemie, von ἰατρος, Arzt).

Beginnt mit Paracelsus (16tes Jahrhundert) und endigt mit der Aufstellung der sogenannten Phlogiston-Theorie (Mitte des 17ten Jahrhunderts). Je mehr die chemischen Kenntnisse vorschreiten, desto kürzer werden die Perioden.

Charakter: vollständiges Aufgehen der Chemie in der Heilkunde. Die chemischen Forschungen beziehen sich fast ausschliesslich auf letztere, und die Vorgänge des gesunden und kranken Lebens werden durchweg in grobsinnlicher chemischer Weise aufgefasst. Die bedeutendsten chemischen Arbeiten dieser Zeit gehören Aerzten an, die Krankheiten denkt man sich durch fehlerhafte chemische Mischung veranlasst, und die Heilmittel als chemische Verbesserungsmittel dieser Zustände. Uebrigens erinnern manche chemisch-medicinische Ideen dieser Zeit an ähnliche Theorien einiger heutigen Aerzte und Chemiker (in verfeinertem Massstabe) in sehr auffallender Weise.

Paracelsus (merkwürdig durch eine Mischung von Charlatanerie und Genialität, † vielberühmt und vielverfolgt 1541 zu Salzburg), van Helmont und Sylvius de la Boe, der diese Richtung auf die Spitze trieb und den mensch-

lichen Körper für ein wohl eingerichtetes Laboratorium hielt, sind die bedeutendsten Männer dieser Zeit. Mit dem Letztgenannten beginnt der Verfall dieser Schule.

In den vorliegenden Zeitraum fällt die Begründung einer, in ihren Anfängen freilich höchst rohen und unhaltbaren, chemischen Physiologie. Neben den groben Begriffen von Aufbrausen, Gährung, Säurebildung und Alkalescenz der thierischen Säfte machen sich auch noch einige alchemistische Neigungen bemerklich; doch werden auch mehrere wichtige Fortschritte gemacht. So begründet van Helmont die Lehre von den Gasen dadurch, dass er zuerst die Kohlensäure, welche Lichter ersticke und das Athmen aufhebe, von der atmosphärischen Luft unterscheidet. Von organischen Stoffen werden Bernsteinsäure, Benzoësäure, Holzessig, Milchzucker u. A. entdeckt. Drebbel führte 1639 eine ausgezeichnete Cochenillefarbe ein, und Palissy stellt merkwürdigerweise schon im 16ten Jahrhundert dieselbe Düngertheorie auf, die in neuester Zeit durch Liebig so berühmt geworden ist, dass nämlich der Dünger hauptsächlich durch seinen Salzgehalt wirke, und die Ernten den Boden an Salzen erschöpfen.

III. Periode: die der Neuzeit.

Von der Mitte des 17ten Jahrhunderts bis auf die Gegenwart.

Charakter: Jetzt endlich wird die Chemie Selbstzweck und tritt damit in den gleichen Rang mit anderen Zweigen der Naturforschung. Trotz dieser neugewonnenen Selbstständigkeit erringt sie eine immer weitere, aber geregeltere Anwendung auf Technik, Physiologie und Arzneikunde. Die Analyse (Zerlegung der Verbindungen in die zusammensetzenden Stoffe) erkämpft sich jetzt eine ebenbürtige Stellung neben der Synthese (Lehre von der Verbindung der Körper) und es klärt sich damit der Zusammenhang der Erscheinungen wundervoll auf. Zu der chemischen Kunst tritt jetzt die chemische Wissenschaft. Auch diese Periode zerfällt ungezwungen in 2 Hauptabschnitte:

A. Die Zeit der vorherrschenden qualitativen Richtung (oder auch der Herrschaft der Phlogiston-Theorie).

Von der Mitte des 17ten bis in das letzte Drittheil des 18ten Jahrhunderts.

Die grössere Selbstständigkeit der Chemie in diesem Zeitabschnitt spricht sich nun zum erstenmal aus in einer den damaligen Kenntnissen wohl entsprechenden, jetzt aber völlig überwundenen, Theorie der Verbrennung. Es ist damit das Bestreben ausgedrückt, eine grosse Reihe der allerwichtigsten Thatsachen zusammenzufassen und nach einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu erklären. Man denkt sich in allen verbrennlichen Körpern, organischen wie unorganischen, Einen Grundstoff (das Phlogiston) [1]) enthalten, der eben ihre allgemeine Eigenschaft, die Brennbarkeit, vermittle. Ist ein Körper verbrannt, so hat er diesen Grundstoff abgegeben, ist also nach dieser Ansicht einfacher geworden; will man ihn wieder brennbar machen, so muss man ihm wieder Phlogiston (Brennstoff) zuführen. Schwefel, Kohlenstoff, Oele sind phlogistonreiche, Schwefelsäure, Kohlensäure und Wasser sind ihres Phlogiston völlig beraubte Körper. Jeder, der die heutigen

---

[1]) Von φλογιζειν, brennen.

chemischen Thatsachen kennt, sieht ein, dass diese Theorie geradezu das Umgekehrte lehrt von dem, was jetzt als richtig erwiesen ist; dass nämlich die Körper bei der Verbrennung eine Verbindung eingehen, und nicht dadurch in ihre Elemente zerlegt werden. Aber erst mit der Beachtung der Gewichtsverhältnisse, mit dem Abwägen des Stoffes vor und nach der Verbrennung, konnte diese Phlogistontheorie widerlegt werden, und die Nichtbeachtung dieser Verhältnisse, (obgleich man die Thatsache des Schwererwerdens bei der Verbrennung kannte) begründet die Eigenthümlichkeit dieses Zeitraums.

Hervorragende Männer in ihm sind: Boyle (geb. 1627, der Gründer der analytischen Chemie), Kunkel, Becher und Stahl (der eigentliche Stifter der Phlogistontheorie, auch als Arzt Epoche machend; geb. 1660), Fr. Hofmann. Beschlossen wird der Zeitraum durch Cavendish, Priestley (den Entdecker des Sauerstoffs, 1774) und Scheele († 1786).

Mit diesem Zeitraum beginnt eine klarere Darstellung der Ergebnisse der Forschung, und der allein richtige Weg der Naturforschung (durch Beobachtung und Versuch). Die Zahl der Thatsachen wird durch die Analyse ausserordentlich erweitert. Die Fortschritte der organischen Chemie treten übrigens sehr in Hintergrund, mit Ausnahme der für alle Zeiten grossartigen Leistungen von Scheele, der eine ganze Reihe von Pflanzensäuren, das Glycerin, die Harnsäure, Blausäure u. s. w. entdeckte. Von den Elementen der organischen Körper hat man übrigens meist noch sehr irrige Vorstellungen, und erklärt namentlich die Produkte der trockenen Destillation häufig für die organischen Elemente. Die pharmaceutische Chemie nimmt einen neuen Aufschwung; in der angewandten organischen Chemie sind die Entdeckungen des Berlinerblaus und des Rohrzuckers in den Runkelrüben (1745) von höchster Bedeutung.

B. Die neueste Zeit, die der quantitativen Richtung.

Vom Ende des 18ten Jahrhunderts bis zu der Gegenwart.

Durch die Einführung der Waage, als eines der unerlässlichsten Mittel zur Ergründung chemischer Verhältnisse, wird die Phlogistontheorie gestürzt, die neueste Richtung bezeichnet. Lavoisier, der erste, weist nach, dass beim Verbrennen ein materieller Stoff an den verbrennenden Körper trete, und damit ist das Phlogiston aus der Reihe der existirenden Stoffe ausgeschieden. Er zeigt, dass der Verbrennungserreger (gewöhnlich) der von Priestley entdeckte Sauerstoff sey, dass bei der sogenannten Reduction dieses Element weggenommen werde etc., und dadurch ändert sich die ganze Anschauungsweise von den Elementen und ihren Verbindungen vollständig. Hiemit wird jetzt auch eine ganz veränderte Benennungsweise derselben nothwendig, die sich von Frankreich aus allmählig und nicht ohne Widerstand auch in den anderen civilisirten Ländern Geltung verschafft.

In diesen Zeitraum fallen die grossen Lehren von der chemischen Proportionenlehre, von der Atomistik, von der Electrochemie (H. Davy, der Entdecker der Alkalimetalle, und Faraday), von dem Zusammenhang zwischen chemischen und gewissen physikalischen Eigenschaften (Krystallgestalt, Siedpunkt, specifisches Gewicht), von der Isomerie etc. Gleichzeitig werden die Mineralchemie, technische, landwirthschaftliche, physiologische, pharmaceutische, analytische (H. Rose)

Chemie durch die Einführung der quantitativen Richtung ausserordentlich bereichert und gründlicher.

Die allergrössten Fortschritte macht aber wohl die organische Chemie, als deren wahrer Begründer Lavoisier († 1794 auf der Guillotine) wegen der Erkenntniss der organischen Grundstoffe und der Begründung der Elementar-Analyse betrachtet werden kann. Gay Lussac (geb. 1778), Thénard (geb. 1777), Berzelius und namentlich Liebig verbesserten die Elementar-Analyse ausserordentlich, so dass sie jetzt zu den leichter auszuführenden quantitativen Operationen gerechnet werden kann. Erst dadurch wurde es möglich, die organisch-chemischen Studien zu dem Grade von Wissenschaftlichkeit zu bringen, auf dem wir sie jetzt angelangt sehen. Die Chemiker, denen wir den jetzigen hochausgebildeten Zustand der organischen Chemie vorzugsweise verdanken, sind Vauquelin, Saussure, Gay Lussac (Entdeckung des Cyans 1815), Berzelius († 1848; dehnt zuerst die Stöchiometrie auch auf die organischen Stoffe aus, und macht eine Reihe der genauesten Untersuchungen pflanzlicher und thierischer Stoffe); Chevreul (klassische Arbeit über die Fette), Liebig (geb. 1803, wohl derjenige Chemiker, der um die heutige organische Chemie die grössten Verdienste hat; Untersuchungen über Benzoyl, Harnsäure, das Fleisch; höchst wichtige Werke über Anwendung der Chemie auf Physiologie und Landwirthschaft), Wöhler (geb. 1800, Entdecker des künstlichen Harnstoffs), Mitscherlich, Dumas (Holzgeist, Substitutionstheorie), Mulder (geb. 1802, besonders Thierchemie, Protein), Laurent, Pélouze, Gerhard, Regnault, Redtenbacher, Piria, Hofmann, Cahours.

Da die organische Chemie, wie sie in diesem Werke geschildert werden soll, grösstentheils das Ergebniss der Arbeiten dieser Männer und ihrer Schüler ist, so dürfte eine nähere Ausführung ihrer Untersuchungen hier wohl füglich unterlassen werden können; dagegen schliesst sich hier zunächst die Lehre von der sogenannten Constitution der organischen Körper an, die jetzt abgehandelt werden soll.

Lehre von der Constitution der organischen Körper.

Bei einer Verbindung, die bloss aus 1 Atom eines Elementes A mit 1 Atom eines Elementes B besteht, können hinsichtlich der Anordnung dieser Elemente in der Verbindung keine verschiedene Vorstellungen Statt finden. Sowie aber in einer Verbindung von zwei Elementen auch nur das eine zu mehreren Atomen enthalten ist, so ist die Möglichkeit zu verschiedenen theoretischen Betrachtungen gegeben. Ein Beispiel mag dieses versinnlichen: Die Schwefelsäure ist eine Verbindung von 3 Atomen O mit 1 S, man stellt sie desshalb gewöhnlich durch die Formel SO^3 dar; man kann sich aber auch diese Atomengruppe anders angeordnet denken (und es ist dieses von Einigen wirklich geschehen), z. B. als $SO^2 + O$, also als das Oxyd eines zusammengesetzten Körpers SO^2, ferner als $SO + O^2$, als das zweite Oxyd der Gruppe SO. Tritt nun zu Schwefelsäure noch Kali, so wird in der möglichen Darstellungsweise dieses Salzes auf einmal ein ausserordentlich erweiterter Spielraum sich geltend machen: so der gewöhnliche Ausdruck $SO^3 + KO$, der von Graham-Otto vorgeschlagene $SO^4 + K$, dann noch eine Menge anderer, z. B. $SO^2 + KO^2$, $SO + KO^3$, $SK + O^4$ u. s. w.

Ersieht man nun schon aus diesen einfachsten Fällen der unorganischen Chemie die mögliche Willkühr, die rücksichtlich der Betrachtungsweise von der Vertheilung (Stellung, Lagerung) der Elemente in einer Verbindung aus drei und mehreren Elementen oder bei einem mehrfachen ihrer Atome stattfinden kann, so muss es Jedem klar werden, dass in der organischen Chemie, bei den oft so grossen Atomzahlen der organischen Elemente, die blosse Möglichkeit der verschiedensten Theorien über die Gruppirung der Atome eine ausserordentliche ist.

Glücklicherweise leitet nun bei der Aufstellung der chemischen Theorien nicht die blosse Willkür und Phantasie, sondern man legt an dieselben den Prüfstein der Erfahrung, unterzieht sie vor Allem der Frage, ob sie den jeweiligen bekannten Thatsachen entsprechen und wirklich dazu dienen können, grössere Reihen derselben und gewisse Vorgänge anschaulich und ungezwungen dem Geiste zugänglich zu machen, zu erläutern. Daher rührt es, dass von den vielen bloss möglichen Vorstellungsweisen selbst in der organischen Chemie verhältnissmässig nur wenige wirklich in Aufnahme gekommen sind. Die Kenntniss dieser wenigen Theorien aber ist vom grössten Werthe und Interesse, denn es handelt sich in dieser Frage in der That um die höchste Aufgabe, wir möchten sagen, das ideale Ziel des organisch-chemischen Studiums, nämlich um die Auffindung der Mittel und Wege, durch die es der Natur geglückt ist, aus nur vier wesentlichen Grundstoffen eine Körperwelt zu bilden, die an Reichthum und Mannigfaltigkeit, an Bedeutung und Schönheit, in jeder Beziehung die Vergleichung aushält mit den unorganischen Stoffen (dem Erzeugnisse von vielleicht 60 verschiedenen Grundstoffen)! Eine Uebersicht dieser Vorstellungen lässt sich wohl am natürlichsten in die historische Form einkleiden.

Man unterscheidet bei den organischen Verbindungen die näheren und die entfernten Bestandtheile. Letztere sind die eigentlichen vier Elemente, die wir oben als die Grundlagen aller organischen Materien kennen lernten, nämlich C, H, O und N (zu denen noch einige wenige andere Grundstoffe in selteneren Fällen hinzutreten). Ueber ihre Anwesenheit, oder über den Mangel eines oder des anderen derselben in einer organischen Substanz kann bei den gründlichen Scheidungsmethoden der Gegenwart kein Zweifel mehr statt finden. Uebrigens gehört die Erkenntniss dieser letzten Grundstoffe durchaus der neueren Zeit an und bildet eines der unsterblichen Verdienste von Lavoisier; 1000fache Analysen haben jetzt mit wenigen Modificationen in dieser Hinsicht seine Ansicht bestätigt. Lavoisier unterschied aber noch nicht zwischen diesen Grundstoffen und zwischen den sogenannten näheren Bestandtheilen der organischen Körper, sondern er glaubte, dass durch die unmittelbaren Combinationen jener Grundstoffe, aber in den allerverschiedensten Mengenverhältnissen der einzelnen derselben, die Mannigfaltigkeit der organischen Körper erzeugt werde. Auch Berzelius vertheidigte noch 1814 eifrig diese Meinung.

Während dessen suchten Gay Lussac und Thénard die Eigenschaften gewisser organischer Körpergruppen aus dem Verhältnisse ihres Gehaltes an Sauerstoff im Vergleich zu deren Wasserstoff allgemein festzusetzen; sie nahmen an, dass jede organische Substanz eine Säure sei, wenn sie mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, mit ihrem Wasserstoff Wasser zu bilden: so dass $C^x HO + yO$ etwa ihr allgemeiner Ausdruck wäre. Dass im Gegentheil alle diejenigen organischen Körper, in welche

mehr Wasserstoff als Sauerstoff eingehe, Fette, Harze und ätherische Oele u. s. w. darstellen nach der Formel $C^x H O + y H$. Dass endlich bei gleichen Mischungsgewichten von Wasserstoff und Sauerstoff die sogenannten indifferenten Verbindungen, wie Stärkmehl, Zucker und sofort entstehen: $C^x + H + O$, oder $C^x + H^y + O^y$. Gegen diese auch für heute noch in mancher Hinsicht nicht unpassenden Zusammenfassungen, die sich auf die Relation des Sauerstoffs zum Wasserstoff stützen, haben übrigens die neuesten Forschungen gewichtige Einwürfe geliefert; so kommt mehreren entschiedenen Säuren und wiederum einem ätherischen Oel (Furfurol) ebenfalls die Formel $C^x + H^y O^y$ zu.

Bald nach Lavoisier machten mehrere Chemiker die Ansicht geltend, dass die vier Grundstoffe zuerst zu Kohlensäure (CO^2), Kohlenoxyd (CO), Wasser (HO), Kohlenwasserstoff (CH), und Ammoniak (NH^3) zusammentreten, und dass aus diesen noch unorganischen Verbindungen erst in zweiter Reihe, nach den mannigfachsten Mischungsverhältnissen, die organischen Körper ihren Ursprung nehmen. Diese Mittelstufen unorganischer Art sah man damals als die näheren Bestandtheile an.

Epochemachend war nun aber im Jahre 1815 die Entdeckung des Cyans, eines aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten Körpers, der trotz seiner Zusammengesetztheit doch die Rolle eines Elements spielen, sich ganz wie Chlor, Brom, Jod oder Schwefel mit Wasserstoff, mit Metallen, mit Sauerstoff u. s. w. verbinden kann. Damit war die erste Thatsache für die Theorie der organischen Radikale gegeben, eine Theorie, die für die organische Chemie von den wichtigsten Folgen war. Sie wurde von Berzelius, Liebig, Wöhler und Dumas zuerst als der oberste Grundsatz für letztere aufgestellt, und gewann durch die Untersuchungen über die Benzoylgruppe und die Alkohole die festesten Stützen. Es ist diese Theorie von den organischen Radikalen einer besonderen Ausführung werth, weil sie noch heute in Deutschland die herrschende ist.

Theorie von den zusammengesetzten Radikalen:

Man versteht unter letzteren: Verbindungen, welche die Rolle von Grundstoffen spielen, also mit Grundstoffen (Metallen und Wasserstoff, dann mit Sauerstoff, Schwefel und den sogenannten Salzbildnern) sich vereinigen können, aus ihren Verbindungen durch Elemente ausgeschieden werden, oder letztere in Verbindungen zu ersetzen im Stande sind. So liefert das Cyan ($C^2 N$) eine Verbindung mit Wasserstoff (Blausäure $Cy + H$), mit Sauerstoff mehrere Sauerstoffsäuren, mit Metallen Salze, ganz entsprechend den Chlor-, Brom-Metallen etc.

Liebig u. A. nannten, indem sie diese Radikalentheorie auf möglichst viele organische Körper auszudehnen strebten, die organische Chemie die der zusammengesetzten Radikale, während die unorganische die Verbindungen der ächten Elemente, der unzerlegten Radikale, zum Gegenstand hätte. Uebrigens hat jene Idee selbst auf die unorganische Chemie schon die Rückwirkung geäussert, dass man auch in ihr zusammengesetzte Körper gefunden zu haben glaubte, die sich wiederum nach Art der Elemente mit anderen Grundstoffen sollten verbinden können (Péligot, Persoz u. A.). Doch ist diese Anwendung für die unorganischen Körper bis jetzt noch vereinzelt und wenig fruchtbar geblieben, während sie

in der organischen Chemie sich des lebhaftesten Beifalls und ausgezeichneter Erfolge zu rühmen hat.

Man unterscheidet binäre, ternäre und quaternäre Radikale, d. h. solche die bloss aus 2, 3 oder 4 Grundstoffen zusammengesetzt sind, doch sind die quaternären nicht allgemein angenommen. In einzelnen Fällen gehen Metalle in die Radikale auf eine räthselhafte Weise ein, so dass es den Anschein hat, als wenn diese Metalle als wesentliche Bestandtheile in das Radikal aufgenommen wären. Bei den Cyanverbindungen und dem sogenannten Kakodyl wird näher von diesen sonderbaren Verbindungen die Rede seyn, deren allgemeine Eigenschaft die ist, dass die Metalle in solchen Verbindungen nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden können. Es gehören hieher übrigens nach unseren bisherigen Kenntnissen nur sehr wenige Metalle, nämlich: Eisen, Mangan, Kobalt, Chrom, Zink, Zinn, Antimon, Arsen und vielleicht Platin. Ob der Sauerstoff in zusammengesetzten Radikalen als wesentlicher Bestandtheil auftreten könne, ist noch Gegenstand des Streites; Berzelius und Löwig bestritten, Liebig und Wöhler vertheidigten diese Möglichkeit, zu Gunsten welcher Kolbe unlängst an der Anisylgruppe (siehe diese) gewichtige Analogiebeweise beibrachte. Wie Berzelius die Annahme sauerstoffhaltiger Radikale für unvereinbar mit der electrochemischen Theorie, und desshalb für unstatthaft erklärte, so verwarf er auch die Annahme von chlor-, brom- oder jodhaltigen Radikalen, welche, wie wir später sehen werden, gegenwärtig kaum mehr geläugnet werden können, wenn man überhaupt die Radikalentheorie festhalten will. In einigen Radikalen kommt auch Schwefel und wahrscheinlich auch Phosphor vor.

Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden (ebenso die noch sauerstoffhaltigen) Radikale werden ganz allgemein mit der Endsilbe *-yl* (von *ὕλη*, Stoff) bezeichnet, z. B. Aethyl, das Radikal des Aethers, Acetyl (von *acetum*, Essig), das Radikal der Essigsäure. Die aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzten, werden an der Endsylbe *-an* erkannt, so Cyan; endlich hat Berzelius für die aus C, H und N bestehenden Radikale die Endsilbe *-én* vorgeschlagen, welche aber leicht zu Verwechslungen führt, weil auch manche Kohlenwasserstoffe (z. B. Amylen, Ceten) diese Endsilbe erhalten haben. — Man hat auch vorgeschlagen, solche Radikale, welche mit O Basen bilden, Basyle zu nennen, dagegen Halyle diejenigen, welche mit O Säuren erzeugen und mit Metallen oder H in der Art der unorganischen Salzbildner sich verbinden.

Die Bildung der zusammengesetzten Radikale geschieht hauptsächlich durch die Pflanzen, zuweilen auch durch den Lebensprozess der Thiere. Andere werden durch Kunst aus Erzeugnissen des Lebens erhalten, und zwar gewöhnlich in der Art, dass zusammengesetztere Radikale durch künstliche Einwirkung gespalten oder vereinfacht werden; nur selten gelingt das Gegentheil, der Aufbau verwickelterer Radikale aus einfacheren, der Kunst. Ganz wenige organische Radikale sind aus rein unorganischen Substanzen zu gewinnen (so Cyan durch Hinüberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen.)

Die Vortheile der Radikalen-Theorie sind unzweifelhaft sehr bedeutend; sie erleichtert oft das Studium und die Auffassung des Zusammenhangs grosser Gruppen von organischen Körpern in ausgezeichneter Weise, und stellt eine gewisse Uebereinstimmung her mit den in der unorganischen Chemie geltenden

Ansichten, wie wir es später z. B. an den Alkoholen erweisen werden. Es lässt sich zwar nicht läugnen, dass wenigstens bis jetzt diese Theorie, als die leitende in der ganzen organischen Chemie, noch sehr zu beherzigende Einwürfe gegen sich hat; (erstens sind die allermeisten zusammengesetzten Radikale noch durchaus nicht isolirt dargestellt, es werden also durch ihre Annahme eine Menge bis jetzt noch hypothetischer Körper in die organische Chemie eingebürgert; dann führt die Aufstellung von Radikalen eine Reihe von Willkürlichkeiten und Streitigkeiten in ihrem Gefolge, indem gerade bei der Unmöglichkeit, die vorausgesetzten Radikale für sich darzustellen, deren einzig wahre Zusammensetzung sehr schwierig zu ermitteln ist); dessenungeachtet hat sich die Radikalentheorie als diejenige erprobt, die gerade in die besterforschten Kapitel der organischen Chemie am ehesten Klarheit und Ordnung zu bringen fähig ist, und von allen bisher versuchten Auffassungsweisen der organischen Verbindungen am lebensfähigsten und den jeweiligen Fortschritten unserer thatsächlichen Kenntnisse am besten anbequembar sich erwiesen hat. Ausserdem sind in der Isolirung der organischen Radikale in der jüngsten Zeit unerwartete Fortschritte gemacht worden.

Der Versuch, der von einigen französischen Chemikern ausgegangen ist, die Radikalentheorie durch die nun zu erörternde Substitutionstheorie zu verdrängen, kann in keiner Weise als gelungen angesehen werden; die grosse Mehrzahl der Chemiker hat erstere Ansicht trotz aller Unvollkommenheiten und Angriffe festgehalten; nichtsdestoweniger haben die höchst merkwürdigen Thatsachen, welche theils die Substitutionstheorie hervorgerufen haben, theils aus derselben entsprungen sind, eine wesentliche Modifikation der ursprünglichen Radikalenlehre nothwendig gemacht (nämlich die Unterscheidung von ursprünglichen und von abgeleiteten, sog. substituirten Radikalen), worauf wir aber erst nach Besprechung der Substitutionserscheinungen näher eingehen können.

Die Substitutions- oder Ersetzungstheorie.

Syn: Theorie der Typen oder der Metalepsie.

Bei den Versuchen über die Wirkung der Salzbildner auf verschiedene organische Verbindungen zeigte sich häufig die überraschende Erscheinung, dass den letzteren ein Theil oder die Gesammtmenge ihres Wasserstoffs entzogen und z. B. durch Chlor, Brom oder Jod in entsprechenden Verhältnissen ersetzt (substituirt) werden könne, ohne dass bei dieser Vertauschung des Wasserstoffs durch ein ihm so völlig unähnliches, electrisch ganz entgegengesetztes Element eine wesentliche Aenderung in den chemischen (selbst oft nicht in den physiologischen und physikalischen) Eigenschaften eingetreten wäre. So fand man, dass saure Verbindungen dabei ihren sauren Charakter, basische ihren basischen Charakter nach wie vor behalten (Essigsäure und Anilin; Chloressigsäure und gechlortes Anilin), ja sogar noch ganz analoge Salze bilden wie vor der Cloreinwirkung.

Selbst die Spaltungs- und Zersetzungs-Erscheinungen sind häufig bei solchen substituirten Körpern noch durchaus analog denen der ursprünglichen Atomgruppen; so zerfallen die nachstehenden beiden Säuren unter Einfluss von Alkali und Hitze in folgender Weise:

Essigsäure $C^4H^3O^3 + HO = 2CO^2 + C^2H^4$ (Sumpfgas)

Chloressigsäure $C^4Cl^3O^3 + HO = 2CO^2 + C^2Cl^3H$ (Chloroform).

Ein Cinchonin, in welchem 2 Atom H durch 2 Atom Cl ersetzt sind, hat nichtsdestoweniger dieselbe Sättigungscapacität, Kristallform und Ablenkungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl. Strychnin, in welchem 1H durch 1Cl ersetzt ist, wirkt ebenso auf den Organismus, und bildet mit Säuren Salze, welche genau dieselbe Menge von Kristallwasser enthalten, wie die Strychninsalze selbst. Gewöhnlich kann man den Salzbildner in den so veränderten Verbindungen (Substituten) durch die gewöhnlichen Reagentien (z. B. Chlor durch salpetersaures Silberoxyd) nicht nachweisen, bis man den Atomencomplex selbst vernichtet (übrigens kann man z. B. auch in den chlorsauren Salzen das Chlor nicht unmittelbar entdecken). Von besonderem Interesse wurden die Substitutionserscheinungen dadurch, dass man noch eine Reihe anderer Substanzen fand, die zu dieser Auswechslung gegen Wasserstoff geeignet sind, und zwar nicht bloss Elemente, sondern sogar Verbindungen (z. B. NO^4, NH^2), und dass es in mehreren Fällen von derartiger Ersetzung schon jetzt gelungen ist, (vermittelst Zink oder Kaliumamalgam) die substituirte Atomgruppe wieder in die ursprüngliche zurückzuführen, also z. B. das eingetretene Chlor wieder gegen den ausgetretenen Wasserstoff auszuwechseln.

Dumas suchte diese früher völlig unbekannten, jetzt aber schon in grösster Menge beigebrachten Thatsachen unter folgenden allgemeinen Gesichtspunkt zu bringen:

„Die organischen Verbindungen bestehen aus einer Reihe von ursprünglichen Gruppen von Grundstoffen, aus denen jedes Element nach und nach heraustreten und durch ein anderes oder durch gewisse Verbindungen ersetzt werden kann, ohne dass die Gesammtgruppe dadurch in ihren wichtigsten Eigenschaften umgeändert würde. Diese vorausgesetzten Gruppen nennt er Typen (Grundformen). Die chemische Natur der ersetzenden Elemente und ihr elektrisches Verhalten komme bei dieser Vertretung keineswegs in Betracht, im Gegentheil können sich die entgegengesetztesten Elemente vertreten, ohne den Hauptcharakter des ursprünglichen Körpers umzuwandeln, wenn nur das austretende Element durch seinen Stellvertreter in Aequivalenten ersetzt werde und das eintretende Element (oder die substituirende Verbindung) genau dieselbe Stellung einnehme, wie sie das ausgetretene besessen hatte."

In aller Strenge durchgeführt, gibt diese Lehre geradezu ein unsinniges Resultat. Nehmen wir z. B. $C^4H^3O^3 + HO$ (Essigsäure) und ersetzen alle Elemente durch entsprechende Mengen Chlor, so erhalten wir $Cl^4 + Cl^3 + Cl^3 + Cl^2$, 12 Atome Chlor müssten dann einen ähnlichen Charakter wie Essigsäure haben. Man muss also jedenfalls obigen Satz dahin beschränken, dass die Vertauschung der Elemente bei binären Verbindungen auf Eines, bei ternären meist auf zwei der ursprünglich darin enthaltenen Elemente nicht gleichzeitig ausgedehnt werden dürfe, wenn der Charakter der Verbindung irgend erhalten werden soll. Ueberdiess wird der Kohlenstoff in den organischen Körpern nie durch andere Elemente ersetzt, denn ohne ihn wären dieselben ja nicht mehr organisch zu nennen. Auch in dieser Beschränkung übrigens gibt die Lehre von den chemischen Typen (oder den Gruppen von einer gleichen Anzahl von Aequivalenten, angeordnet auf dieselbe Weise und begabt mit denselben Grundeigenschaften) noch sehr vielen Zweifeln und Willkürlichkeiten Raum, und

es hat sich desshalb zum Theil aus ihr in neuester Zeit eine andere Lehre entwickelt, die sogenannte Kerntheorie.

Jedenfalls aber ist durch die Substitutionserscheinungen (so wenig als durch die nachher zu entwickelnde Kerntheorie) die Radikalenlehre nichts weniger als widerlegt oder aufgehoben. Dumas der mit Laurent und Baudrimont zuerst die Ersetzungstheorie aufstellte, hat sich nicht deutlich darüber ausgesprochen, ob er daneben noch Radikale annehme oder nicht; andere französische Chemiker aber haben letztere geradezu verworfen und für ein Hemmniss der weiteren Fortschritte in der organischen Chemie erklärt.

Allein es findet eine Unverträglichkeit zwischen der Radikalenlehre und den Substitutionserscheinungen nur dann statt, wenn man, wie Berzelius immer gethan, die organischen Radikale als ohne Vernichtung ihrer wesentlichen Natur nicht veränderliche Atomgruppen ansieht, worin also eine Substitution nicht ohne die bedeutendsten Aenderungen in der Constitution und ganzen chemischen Natur denkbar wäre, und wenn man ferner ebenfalls mit Berzelius an der schroffen Durchführung der electrochemischen Theorie in ihrer seitherigen Form auch in der organischen Chemie festhält.

Es ist aber die bisherige electrochemische Theorie durch die nicht zu läugnenden, zahllosen Thatsachen der Substitution wesentlich erschüttert, so dass der Annahme des Eintritts von O oder Haloiden in ächte organische Radikale, von dieser Seite kein bedeutendes Hinderniss mehr im Wege steht. Ohnediess ist in organischen Verbindungen in vielen Fällen kaum oder gar nicht auszumachen, welche ihrer Elementarbestandtheile eine electropositive oder negative Verrichtung erfüllen, und es scheint hiebei offenbar weniger auf die ursprüngliche Natur des Elements und seine Stelle in der electrochemischen Reihe anzukommen, als auf die Stellung oder Anordnung, welche es in einem Atomcomplexe einnimmt. Es sind in dieser Hinsicht gerade durch die Substitutionstheoretiker Thatsachen aufgefunden worden, welche es mehr als wahrscheinlich machen, dass z. B. die H-Atome in manchen organischen Verbindungen zweierlei Rollen spielen, je nach der Art ihrer Gruppirung (besitzt doch auch schon in der unorganischen Chemie z. B. der O eine total verschiedene Bedeutung, je nachdem er z. B. in der Atomengruppe eines Salzes in der Säure oder in der Basis betrachtet wird). So sehr die Analogie der Elemente der unorganischen Chemie mit den sog. Elementen der organischen Verbindungen (oder den zusammengesetzten Radikalen) anerkannt werden muss, so würde doch eine allseitige und unbeschränkte Uebertragung der Eigenthümlichkeiten jener auf diese, wie in der Natur der Sache liegt, zu manchen Fehlgriffen verleiten.

Gerade die Substitutionserscheinungen selbst liefern, wie wir im speziellen Theile an vielen Beispielen erläutern können, einen höchst werthvollen Anhaltspunkt, um uns über die Anordnung und die damit zusammenhängende Bedeutung gewisser Bestandtheile der organischen Verbindungen richtigere Vorstellungen zu bilden, so namentlich in der häufig so verwickelten Frage, welche Bestandtheile ausserhalb-, und welche innerhalb des Radikals anzunehmen seyen.

Sowie man die Idee von der Unveränderlichkeit der Radikale genannter Atomgruppen aufgibt, so erklären sich nach der Radikalenlehre die Substitutionserscheinungen vortrefflich, sie werden jetzt ein spezieller, wichtiger Fall in der

Radikalentheorie, die man, wenn man will, ebenso gut Typentheorie nennen kann. Die zusammengesetzten Radikale sind dann bis auf einen gewissen Grad veränderliche Atomencomplexe, in welchen Substitutionen in so fern statt finden können, als die molekuläre Gruppirung der Atome unverändert bleibt; die so erhaltenen Substitute der Radikale sind als abgeleitete, secundäre Radikale anzusehen, und in der That häufig mit sehr analogen Eigenschaften wie die ursprünglichen Radikale ausgestattet (eben wegen der Constanz des Typus, der Molekularanordnung). Es ist möglich, dass alle O, S oder Haloid-haltigen Radikale in die Klasse der abgeleiteten, substituirten Radikale gehören; der O, S, das Chlor haben ihre Radikalennatur nicht wesentlich geändert, weil sie an die Stelle von H-Atomen eingetreten, und damit mehr oder weniger deren Functionen übernommen haben. Auf diese Art wird auch das Bedeutendste in der jetzt zu besprechenden Kerntheorie mit der Radikalenlehre sich vortrefflich vereinbaren lassen.

Die Kerntheorie.

Sie verdient namentlich desshalb besondere Beachtung, weil sie in dem umfassendsten und gründlichsten Werke über organische Chemie, in Leopold Gmelin's gegenwärtig erschienenem Handbuche, durchaus zu Grund gelegt ist.

Nach dieser Theorie werden alle organischen Verbindungen aus gewissen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend oder hervorgegangen betrachtet, die in ihrer Mannigfaltigkeit die Möglichkeit zu ausserordentlich vielen abgeleiteten Verbindungen geben, indem der ursprüngliche Wasserstoff, Aequivalent für Aequivalent, durch verschiedene Elemente, oder selbst auch durch gewisse Verbindungen vertreten werden könne. Man nennt die als ursprünglich gedachten Kohlenwasserstoffe die Urkerne, Stammkerne; diejenigen Verbindungen, in welchen ein Theil oder die Gesammtmenge ihres Wasserstoffs durch andere Körper sich genau ersetzt findet, die abgeleiteten Kerne. Ist z. B. der Stammkern CH^4, so sind $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{Cl}$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2}{Cl^2}$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{(NO^4)}$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{NH^2}$ u. s. w. sogenannte abgeleitete Kerne, in denen ein oder mehrere Mischungsgewichte Wasserstoff sich genau ausgetauscht finden gegen entsprechende Mengen von Chlor, von Untersalpetersäure (NO^4) oder von Amid (NH^2) u. s. w. Die Stammkerne und ebenso die abgeleiteten Kerne haben nach dieser Theorie bestimmte mathematische Figuren, deren Form die Grundeigenschaften bedingt und unabhängig ist von der Art der Elemente, wenn nur die Aequivalentenzahl und die Anordnung der Bestandtheile bei der Ableitung dieselbe bleibt. Die Grundstoffe oder Verbindungen, welche in die Stammkerne eingehen, lassen sich ohne Zerstörung der Verbindung durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen; dagegen können Stammkerne und abgeleitete Kerne auch solche Verbindungen eingehen, in welchen der Stammkern oder der abgeleitete Kern in seiner eigenthümlichen Form oder Zusammensetzung nicht verändert ist, in welchen, um es bildlich auszudrücken, der neu hinzutretende Körper nicht in die Kernfigur eingeht, und dann lässt sich der letztere auf die gewöhnliche Art erkennen und abscheiden.

Beispiel: Man denke sich in einem Kohlenwasserstoff C^2H^2 folgende Anordnung seiner Elemente: $(H)\genfrac{}{}{0pt}{}{(C)}{(C)}(H)$. Durch Einwirkung von Chlor könnte man

daraus zwei abgeleitete Kerne erhalten, nämlich $(Cl)^{(C)}_{(C)}(H)$ und $(Cl)^{(C)}_{(C)}(Cl)$, das heisst, es könnten 1 oder 2 Aequivalente Wasserstoff ausgetrieben und als Salzsäure entfernt werden, und 1 oder 2 Aequivalente Chlor an ihre Stelle getreten seyn. In diesem Fall ist das Chlor in dem abgeleiteten Kerne nicht nachzuweisen. Es können nun aber auch die Kerne ohne Veränderung mit Chlor sich verbinden, es kann der Stammkern sich verbinden mit Chlor $(H)^{(C)}_{(C)}(H) + (Cl)$, oder es kann der abgeleitete Kern sich verbinden mit Chlor $(Cl)^{(C)}_{(C)}(H) + (Cl)$ oder $(Cl) + (Cl)$, d. h. 1 oder 2 Atomen Chlor, und diese letzteren Chloratome werden dann darin, z. B. durch salpetersaures Silberoxyd u. s. w., nachzuweisen seyn. Letztere Unterschiede im Verhalten zu Reagentien sind natürlich für die Radikalen- sowie für die Typentheorie gleich bedeutungsvoll; ist das Chlor in ein Radikal aufgenommen, gleichsam ein integrirender Bestandtheil desselben, so wird es sich ohne Zerstörung des Radikals (oder Typus) nicht unmittelbar erkennen lassen; befindet es sich aber ausserhalb desselben, so wird es sich in dieser mehr äusserlichen Form der Verbindung (sog. Anlagerung) meist eben so gut entdecken lassen, als z. B. in den Chlormetallen oder der Chlorwasserstoffsäure.

Ein ungewöhnliches Interesse bieten noch die Substitutionen des H durch NH^2 (Amid) oder die Substitutionen des H im Ammoniak durch Kohlenwasserstoffe (Alkoholradikale) und auch andere Körper dar; wir werden hievon im speciellen Theil bei den Amiden und flüchtigen Basen ausführlich zu sprechen Gelegenheit nehmen.

Die vorstehende Theorie bringt in die Auffassung der organischen Chemie eine grosse Einfachheit und überraschende Consequenz. Allein bis jetzt scheint das Gebiet der bekannten Thatsachen ihre allgemeine Durchführung nicht zu gestatten, ohne die grössten Mängel und Willkürlichkeiten mit sich zu bringen; auch ist die darauf begründete Benennungsweise der organischen Körper eine so durchaus veränderte, und wenn auch sehr logische und consequente, so doch für jetzt so schwierige und unausgebildete, dass es, wenigstens in vorliegendem Werke, durchaus nicht am Platze seyn dürfte, von derselben Gebrauch zu machen. Uebrigens wird später bei der näheren Besprechung der Wirkung des Chlors auf organische Stoffe durch ein Beispiel diese neuvorgeschlagene Benennungsweise anschaulich gemacht werden.

Als eine weitere, für die Vorstellung von der organischen Constitution wichtige, aber ebenfalls mit der Radikalentheorie recht wohl vereinbare Lehre, ist die folgende zu betrachten:

Lehre von den sogenannten Paarlingen.

Man begreift hierunter zumeist die Thatsache, dass gewisse chemisch wirksame Oxyde, die wir A bezeichnen wollen (besonders Säuren), mit anderen zusammengesetzten Körpern (B) sich vereinigen können, ohne dass das Oxyd (A) hierdurch gesättigt würde; im Gegentheil fährt es fort, seinen Hauptcharakter zu behalten, also wenn das Oxyd eine Säure ist, nach wie vor sauer zu reagiren und Basen zu sättigen, ohne dass der neuhinzugetretene Stoff (B) bei dieser Vereinigung mit Basen aus der ersten Verbindung auszutreten genöthigt wäre.

Der neu hinzugekommene Körper (B) modificirt in diesen Fällen viele Eigenschaften des Oxydes (A), hebt aber seine eigentliche chemische Natur nicht auf (wie es eine Basis zur Folge hätte) und wird desshalb gleichsam als ein Anhängsel betrachtet, und neuester Zeit mit den Worten Paarling (Copula) bezeichnet.

Nach Berzelius sind derartige (Paarungs-) Erscheinungen über die ganze Chemie verbreitet, obgleich sie in dem organischen Theile derselben eine weit grössere Verbreitung und Wichtigkeit zeigen, namentlich aber dem bisherigen Studium der zusammengesetzten Radikale die grössten Schwierigkeiten in den Weg gelegt haben; zugleich gibt Berzelius durch diese Lehre den Erscheinungen der oben besprochenen Substitution eine wesentlich andere Deutung, auf die wir weiter unten zurückkommen werden. Natürlich sind diese Paarungen wieder ein bedeutendes Mittel, dessen sich sowohl die Natur als die Kunst bedient, um die Zahl der möglichen und wirklichen Kombinationen von C, H, O und N ausserordentlich zu vermehren. Ein solches Paarungsvermögen ist bis jetzt hauptsächlich an der Schwefelsäure wahrgenommen worden, mit der sich die verschiedensten organischen Substanzen (so Stärkmehl, Naphthalin, Aether, dann verschiedene unorganische Superchloride u. s. w.) in der Form von Paarlingen vereinigen können; ausserdem aber noch bei der Salpetersäure, salpetrigen Säure, Phosphorsäure, Arsensäure; unter den einfacheren organischen Säuren endlich scheint das Paarungsvermögen ebenfalls sehr bedeutend, so dass vielleicht alle komplicirteren organischen Säuren einmal auf eine kleine Zahl von einfachen organischen Säuren zurückgeführt, und ihre Verschiedenheiten unter einander nur aus verschiedenen Paarlingen in denselben erklärt werden könnten. Der Paarling kann nach der Vorstellung von Berzelius von sehr verschiedener Natur seyn, nur darf er in den gepaarten Säuren keine basischen Eigenschaften haben; sonst aber kann er ein zusammengesetztes Radikal, ein Oxyd, eine Chlorür oder ähnlicher Körper seyn. Wenn Chlor auf eine gepaarte Verbindung einwirke, bei der beide Faktoren (A und B) organische Verbindungen sind, so werden gewöhnlich zuerst die Wasserstoffatome des Paarlings gegen Chlor ausgewechselt, ohne dass der so veränderte Paarling seine Stelle verändere; so erkläre sich die oben bei der Substitutionstheorie auf andere Weise erläuterte Thatsache, dass ein Theil des Wasserstoffs in den organischen Verbindungen oft weniger innig gebunden erscheint, als der andere, nämlich der in dem Hauptfaktor (der Säure); häufig aber könne sich die Austauschung des Wasserstoffs gegen Chlor auch (in zweiter Reihe) auf letzteren ausdehnen, indem sein Radikal verändert, wasserstoffärmer werde, und sich so mit Chlor verbinde.

Auf diese Weise stellt sich z. B. Berzelius die sogenannte Chlorschwefelsäure von Regnault nicht als $\frac{SO^2}{Cl}$ vor, d. h. als eine Schwefelsäure, in welcher die Stelle von 1 O ein Mischungsgewicht Chlor vertritt, sondern als eine gepaarte Verbindung von $2SO^3 + SCl^3$, d. h. eine Verbindung von 1 Atom 3fach Chlorschwefel mit 2 Atomen Schwefelsäure. Die blosse Analyse kann natürlich hier nicht entscheiden, denn SO^2Cl und $S^3O^6Cl^3$ enthalten die Bestandtheile durchaus in demselben Verhältnisse. Ganz dieselben Ansichten führt er dann von den organischen substituirten Verbindungen durch, und betrachtet z. B. die Essigsäure als C^2O^3 (Kleesäure) $+ C^2H^3$ (Methyl) $+ HO$, dagegen die Chloressigsäure von Dumas: $C^4Cl^3O^3 + HO$ als eine Verbindung von C^2O^3 (Oxalsäure) mit dem

Paarling $C^2 Cl^3$ (Kohlenchlorid) und 1 Atom Wasser (HO), also als ($C^2 O^3 + C^2 Cl^3 + HO$).

Neuester Zeit wurde das Gebiet der Paarungen bedeutend erweitert, indem man annahm, dass auch zwei neutrale organische Gruppen sich mit einander zu gepaarten Verbindungen vereinigen können. Wenn einmal die Kunst, solche Paarungen willkürlich zu erzeugen, irgend grössere Fortschritte gemacht haben wird, so wird es möglich seyn, viele organische Verbindungen künstlich hervorzubringen, deren Erzeugung wir bis jetzt allein dem Lebensvorgange verdanken; namentlich die Kohlenwasserstoffe dürften in dieser Beziehung in der Zukunft noch eine wichtige Rolle spielen.

Berzelius wendet die Theorie von den Paarlingen übrigens auch auf die basischen organischen Körper (sogenannte Alkaloide) an, indem er in ihnen als Ursache ihrer basischen Eigenschaften Ammoniak (NH^3) voraussetzt, das sich mit anderen zusammengesetzten Körpern (als Paarlingen) zu den Alkaloiden vereinige. Andere Chemiker halten wenigstens einen Theil der organischen Basen für Substitute, indem sie darin ein oder mehrere H-Atome des Ammoniaks durch gewisse Kohlenwasserstoffe ersetzt vermuthen. Bei der näheren Betrachtung der organischen Basen selbst werden wir die Gründe für und gegen diese Ansichten beleuchten. —

Lehre von den Homologen.

Als einen letzten Versuch zur Auffassung vieler einzelner Fälle unter einem allgemeineren Gesichtspunkt wollen wir endlich noch die neue Lehre von den Homologen kurz berühren. Man versteht unter Homologen solche organische Körper, welche eine analoge Zusammensetzung und correspondirende Eigenschaften besitzen, so dass die Kenntniss der Zusammensetzung, der chemischen Functionen und Metamorphosen eines einzigen Körpers aus einer homologen Gruppe die entsprechenden Verhältnisse aller anderen darein gehörigen voraussehen lässt. Am gründlichsten studirt sind in dieser Hinsicht Verbindungen, welche in der Zusammensetzung unter einander die Beziehung zeigen, dass der eine sich durch die Formel des anderen plus $C^n H^n$ ausdrücken lässt; ist dieses der Fall, so sind derartige Substanzen auch mit analogen Eigenschaften begabt. Als wichtigste Beispiele für diese besonders von Laurent und Gerhardt aufgestellte Lehre mögen hauptsächlich verschiedene Klassen von Kohlenwasserstoffen gelten, sowie die grosse Zahl von Säuren von der Formel $C^n H^n + O^4$ (s. die fetten Säuren), die ächten Alkohole, die correspondirenden Substitute homologer Kohlenwasserstoffe (z. B. von $C^4 H^4$ und $C^6 H^6$), das Caffein und Theobromin, der Benzoyl- und Kumylwasserstoff, wegen deren Formeln wir in dieser Beziehung auf den speciellen Theil verweisen.

Nachdem im Vorhergehenden die berühmtesten Versuche, über die Anordnungsweise der Bestandtheile in den organischen Verbindungen Licht zu verbreiten, auseinandergesetzt worden sind, und als allgemeines Ergebniss dieser Erörterung unwillkürlich sich gezeigt haben wird, dass alle diese Versuche nur einen gewissen grösseren oder geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit und von theilweiser Richtigkeit beanspruchen können, muss jetzt ein Abschnitt folgen, der grösstentheils auf sichere Thatsachen sich stützend, in allgemeinen Zügen die

wesentlichsten Umstände der Bildung und wiederum der Zersetzung organischer Materien uns entwickeln soll.

Die Entstehung organischer Materien.

Organische Körper können auf vier verschiedene Weisen ihren Ursprung nehmen: 1) Als Erzeugnisse des pflanzlichen Lebens. 2) Als Umänderungen der unter 1) genannten Stoffe durch den thierischen Lebensprocess. 3) Durch künstliche Umänderung der thierischen und pflanzlichen Stoffe. 4) Als reine Erzeugnisse der Kunst, aus durchaus unorganischen Materialien.

Die allgemeinste und weitaus wichtigste Bildungsstätte organischer Körper haben wir in den für das blosse Auge meist unsichtbaren, abgegrenzten sogenannten Elementarorganen der Pflanzen zu suchen. Es sind diese Organe gewöhnlich hohle Bläschen (oder ihre Weiterentwicklungen), umschlossen von einer immer aus Pflanzenzellstoff gebildeten Haut, die für verschiedene Flüssigkeiten in verschiedenem Grade durchdringbar, einen mit Säften von mannigfaltiger Beschaffenheit gefüllten Raum umschliesst. In diesen kleinsten abgegrenzten Räumen, die, so verschiedenartig auch ihre Formen seyn mögen, ganz allgemein „Zellen" genannt werden, befinden sich die wunderbaren chemischen Naturwerkstätten, ausgestattet mit chemischen Kräften von ausserordentlicher Gewalt und räthselhaftem Reichthum der Richtung, Kräften, denen es gelingt, die innigsten unorganischen Verbindungen (Kohlensäure, Wasser und Ammoniak) zu zerlegen, und aus denselben die allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreichs zu erzeugen. Ueber die Mittel und Wege, deren sich die Natur zur Erreichung dieses grossen Zweckes bedient, besitzen wir kaum die dürftigsten Kenntnisse. Wir wissen allein, dass jene unorganischen, überall in der Luft, im Wasser und im Boden verbreiteten Verbindungen neben gewissen unorganischen Salzen die wichtigsten, unentbehrlichen Nahrungsmittel der Pflanzen ausmachen; und dass wiederum als die allgemeinsten Erzeugnisse des Pflanzenlebens die sogenannten Proteinkörper, Zellstoff (neben Stärkmehl, Dextrin und Zucker) und gewisse organische Säuren erscheinen, an die sich noch ein grüner Farbstoff (Blattgrün) in Rücksicht seiner ausserordentlichen Verbreitung anschliesst. Ueber die Zeit, den Ort und die etwaige Reihenfolge, in welcher diese Materien in den Gewächsen ihren Ursprung nehmen, besitzen wir eben so wenig befriedigende Kenntnisse, als über die Art, wie sie entstehen. Es ist eine allgemeine Erscheinung an den grünen Pflanzentheilen, dass sie im Lichte Sauerstoff gasförmig ausscheiden, und der Gedanke eines nahen Zusammenhangs zwischen dieser Abscheidung und dem Entstehen sauerstoffärmerer organischer Körper (etwa durch theilweise Reduction der Kohlensäure oder des Wassers) liegt nahe; allein die Art dieses Zusammenhangs ist im Einzelnen noch Geheimniss und Räthsel. Von der allergrössten Wichtigkeit schon für die pflanzlichen Lebensvorgänge, namentlich aber für die Bestimmung der Pflanzen als thierischer Nahrungsmittel, ist die Erzeugung der stickstoffigen allgemeinen Pflanzenstoffe; da kein Grundstoff in einen anderen umgewandelt werden kann, so muss an ihrer Production eine stickstoffige Materie sich betheiligen, und als solche nimmt man ziemlich allgemein gerade das Ammoniak (NH^3) an; über ihre Bildung wissen wir aber noch weniger, als über die der vorerwähnten stickstofffreien Pflanzenerzeugnisse.

Neben den genannten allgemeinen Pflanzenstoffen finden wir in den Gewächsen noch eine ausserordentliche Menge der mannigfaltigsten anderen organischen Körper, deren Erzeugung an beschränkter vorkommende Mischungs- und Organisations-Verhältnisse der Pflanzen gebunden scheint. Hierher sind die organischen Salzbasen, die Fette, ätherischen Oele, eine grosse Reihe von eigenthümlichen Farbstoffen und Säuren, und ebenso von sogenannten indifferenten Körpern zu rechnen. Auch über ihre Erzeugung sind unsere Kenntnisse völlig unzureichend, und nur von einigen derselben lässt sich ein gewisser Zusammenhang ahnen mit den ganz allgemeinen Pflanzenstoffen (so bei den Fetten mit Stärkmehl und den Zuckerarten). Das Einzige, was wir über die chemischen Lebensvorgänge zur Erzeugung so vieler organischer Körper vermuthen können, ist, dass die Erscheinungen der Substitution und besonders der Paarung hiebei in sehr ausgedehnter und tiefgreifender Weise in Anwendung kommen.

Das Thierreich erzeugt wohl nie auf unmittelbare Weise, d. h. aus rein unorganischen Materialien, organische Körper, und es ist dieses vielleicht der durchgreifendste Unterschied zwischen der materiellen Seite des Thier- und Pflanzenlebens. Eine einfache Folgerung hieraus ist die, dass die Pflanzenwelt eine nothwendige Voraussetzung [1]) bildet für die Thierwelt, während das pflanzliche Leben in keiner Weise an das thierische nothwendig gebunden scheint. Doch lässt sich folgender Kreislauf der Stoffe, durch die verschiedenen Naturreiche hindurch gehend, mit den gewichtigsten Gründen erweisen: die Pflanzen schöpfen ihre Nahrung aus der unorganischen Natur und verarbeiten gewisse allgemeine Verbindungen derselben auf geheimnissvolle Weise zu organischen Stoffen; diese gelangen durch die pflanzenfressenden Thiere, in denen sie wieder (den thierischen Lebenszwecken entsprechend) einige Umänderung erleiden, in die Leiber der Fleischfresser, und werden entweder erst von diesen oder schon von den Pflanzenfressern abgenützt, zersetzt, und wieder ausgeschieden; so kehren sie als Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (dieses meist unter der Form von Harnstoff) in die unorganische Natur zurück, um hier von Neuem den Pflanzenzwecken zu dienen, und durch den Verbrauch der Thiere der Luft, Erde und dem Wasser wieder zurückerstattet zu werden.

Die Umänderung pflanzlicher Erzeugnisse in den thierischen Organismen ist sehr eigenthümlich und mannigfaltig, aber auch hier kennen wir weder die Art und Weise der Umwandlung zu ächt thierischen Stoffen und alle die Zwischenstufen zwischen dem rohen, eben aufgenommenen Pflanzenstoff und dem ausgebildeten thierischen Material, noch die Mittelglieder zwischen dem letzteren und den thierischen Auswurfsstoffen. Als ächt thierische Stoffe, gebildet aus Pflanzenerzeugnissen, die im thierischen Körper ein eigenthümliches Gepräge erhalten haben, sind wegen ihrer hohen Wichtigkeit zu erwähnen: die thierischen Proteinstoffe, die leimgebenden Materien, das Blutroth, die Gallenbestandtheile, die Fette des Nervenmarks.

Die Kunst des Chemikers hat in Betreff der Erzeugung organischer Körper ein unermessliches Feld, wenn sie sich damit begnügt, die organischen Produkte

---

1) Wie ja auch in der mosaischen Schöpfungsgeschichte und als allgemeines Ergebniss der geologischen Forschungen Gewächse früher als Thiere auftreten.

der lebenden Wesen den verschiedenen im Laboratorium herstellbaren Einflüssen zu unterwerfen. Dagegen sind bis jetzt ihre Erfolge ausserordentlich gering an Zahl und Umfang rücksichtlich der Bestrebungen, aus durchweg unorganischen Stoffen entschieden organische zu erzielen. In ersterer Beziehung, nämlich in der Umwandlung der Erzeugnisse der Pflanzen und Thiere durch unsere Reagentien, haben wir eine reichliche Menge von Thatsachen und selbst mehrere wichtige Gesetze durch zahllose Versuche kennen gelernt; in der grossen Mehrzahl führen diese künstlichen Umänderungen entweder zu blossen Verbindungen der organischen Körper mit Grundstoffen oder unorganischen Verbindungen (so die halborganischen Salze u. s. w.), oder zu Substitutionen, oder endlich zu Spaltungen und Vereinfachungen der ursprünglichen organischen Körper; durch letztere ist es schon mehrfach geglückt, organische Materien künstlich zu produciren, welche früher nur als Producte des Lebensprocesses bekannt waren (so die künstliche Erzeugung der Ameisensäure, Kleesäure, Bernsteinsäure, des Bittermandelöls etc.). Dagegen gelang es bisher nur in wenigen, vereinzelten Fällen, die aber ganz besonders der Aufmerksamkeit würdig sind, einfachere organische Substanzen künstlich in verwickeltere, höher zusammengesetzte überzuführen; es können als Beispiele hiefür besonders die künstlich erzeugten chemischen Paarungen, dann gewisse Producte der trockenen Destillation (z. B. Naphthalin $C^{20}H^8$ und Paraffin $C^{48}H^{50}$), endlich die sehr zusammengesetzten Substanzen erwähnt werden, die aus dem Schwefelcyanammonium von Liebig dargestellt wurden, so wie eine Anzahl von künstlich dargestellten organischen Basen; durch Substitution, z. B. durch Einführung von NO^4 an der Stelle von H, können ebenfalls, wie wir später sehen werden, complicirtere Körper mittelbar oder unmittelbar erzeugt werden.

Die künstliche Darstellung aus rein unorganischen Stoffen müsste, wenn sie einmal in ausgedehnterem Masse gelingen würde, als der grösste Triumph des Chemikers angesehen werden; mit der damit ermöglichten Zusammensetzbarkeit (Synthese) der organischen Körper nach wissenschaftlichen Grundsätzen und nach Gutdünken, wäre für den Menschen das wichtigste Mittel geliefert, sich von der ihn umgebenden lebenden Natur materiell möglichst unabhängig zu machen; es wäre dann für alle Anwendungen der Chemie das ausserordentlichste Gebiet erschlossen, es wäre das Geheimniss des Lebens nach seiner stofflichen Seite hin entschleiert, und es würden kaum noch Streitigkeiten über die Konstitution der organischen Materien denkbar seyn, da jede Analyse sogleich durch die künstliche Zusammensetzung geprüft und die Zusammensetzungsweise dadurch auf unzweifelhafte Weise festgestellt werden könnte. Bis jetzt aber befinden wir uns, das ist leider zu gestehen, in dieser Art von Bestrebungen rücksichtlich der Erfolge bei den organischen Körpern noch in der frühesten Kindheit, und die wenigen gelungenen Versuche dieser Art mögen nur desshalb hier kurz erwähnt werden, damit Niemand aus der Nichterwähnung auf eine völlige Aussichtslosigkeit der Kunst in dieser Seite ihrer Wirksamkeit schliessen möge. Es gehören hieher das Cyan und seine Ableitungen, die Ameisensäure, Kleesäure, Krokonsäure, Rhodizonsäure, der Harnstoff, die Melamverbindungen, die Essigsäure und die merkwürdigen methylhaltigen Verbindungen, welche Kolbe aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor erzeugen lehrte, als die bestgekannten und beinahe einzigen Fälle.

Zersetzung organischer Materien.

Die Umsetzungs- und Zersetzungsweisen der organischen Körper sind, eben weil solche vergleichungsweise sehr zusammengesetzt sind, oft höchst mannigfaltiger Art, und im Allgemeinen um so vielfacher (wenigstens in der Möglichkeit), je grösser gerade die Zusammengesetztheit ist. Die Zersetzungsprodukte stellen eine reiche Menge neuer Radikale und Verbindungen dar, und liefern überdiess einen wichtigen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Gruppirung der Grundstoffe in den organischen Verbindungen, so dass manche der früher entwickelten Ansichten von der Konstitution der letzteren darin wohl ihren ersten Grund gefunden haben. Wir wollen nun die wichtigsten Mittel und Arten der künstlichen Umsetzung des Näheren betrachten.

I. Zersetzung durch Wärme bei abgehaltenem Sauerstoff der Luft.

Eine Reihe von organischen Körpern verflüchtigen (verdampfen) sich beim Erwärmen unzersetzt. Durch blosse Temperaturerhöhung können sie nur dann zerlegt werden, wenn sie durch weissglühende lange Röhren geleitet werden, wobei sie je nach ihrer Zusammensetzung in Kohle, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Wasser, Wasserstoff oder Ammoniak zerfallen können.

Die nicht ohne Zersetzung verdampfbaren organischen Substanzen zersetzen sich in den gewöhnlichsten Fällen bei einer Temperatur zwischen 100 und 200° C. Das erste Zeichen der Zersetzung ist eine Färbung in's Gelbe bis Braune, und oft die Ausgabe von Wasserdämpfen. Mit jener Farbenveränderung beginnt der sogenannte Röstungsprocess, von dem schon im gemeinen Leben bei der Kaffee-, Braten-, Malz-, Caramelbereitung u. s. w. so vielfache Anwendung gemacht wird. Nach Reichenbach entwickelt sich bei dem Rösten und Braten von pflanzlichen und thierischen Nahrungsmitteln ganz allgemein ein bitterer Stoff, der, in geringer Menge den Speisen beigemengt, denselben den gewünschten Röstgeschmack ertheilt. Er nennt diesen Stoff Assamar (von *assare* rösten und *amarus* bitter), und glaubt denselben auf sehr umständliche Weise isolirt dargestellt zu haben. Dieses Assamar ist geruchlos, schmeckt angenehm bitter, ist bernsteingelb, und schmilzt beim Erhitzen; seine Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt. Sollte es gelingen, diesen Stoff auf einfachere Weise in grösserer Menge wohlfeil darzustellen, so wäre für die Kochkunst eine werthvolle Entdeckung gemacht. — Mit dem weiteren Erhitzen erwachen die vorher gleichsam schlummernden unorganischen Verwandtschaften, und zwar machen sich dann namentlich die Affinitäten des Sauerstoffs zu dem Kohlenstoff und Wasserstoff geltend, wenn die Substanz aus diesen drei Elementen besteht. Es entweichen nun zuerst sauerstoffreiche Verbindungen, so Essigsäure, sogenannte Brenzsäuren, Kohlensäure, zuweilen auch sogenannte geistige Flüssigkeiten (Holzgeist, Brenzessiggeist u. s. w.) neben Wasser. In einer späteren Zeit treten dann brandig riechende Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff auf, unter der Form von Oelen (brenzliche oder empyreumatische Oele), zuweilen auch unter der Form von schwer verdichtbaren Gasen; in manchen Fällen enthalten diese Kohlenwasserstoffe noch etwas Sauerstoff, wohin z. B. das Kreosot gehört. Die Produkte der trockenen Destillation stickstofffreier Stoffe in der zweiten Periode sind

gewöhnlich Zersetzungsprodukte aus den Erzeugnissen der ersten Periode; zuletzt bestehen die flüchtigen Produkte fast nur aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendem Gas, Sumpfgas und Wasserstoff. Zurück bleibt bei dem fortgesetzten Erhitzen gewöhnlich eine unreine Kohle, sammt den unorganischen nichtflüchtigen Verbindungen, die etwa mit der erhitzten organischen Substanz verbunden oder gemengt gewesen waren. Auf diesem Erhitzen von stickstofffreien Stoffen bei abgeschlossenem Luftzutritt beruhen mehrere technische Processe von grosser Wichtigkeit, z. B. die Darstellung des Holzessigs, des Holzgeistes, Kreosots; die Theerschwelerei, die Gewinnung des Kautschuköls (Cautchêns), des Leuchtgases, und der verschiedensten Arten von Kohle. Von den letztgenannten Fabrikationszweigen ist schon in dem unorganischen Theile dieses Werkes (von Walchner) Seite 381 und 412 ausführlich die Rede gewesen: die übrigen werden bei der Besprechung der einzelnen genannten Körper ausführlicher abgehandelt werden.

Für viele Erzeugnisse der trockenen Destillation ist es wesentlich, längere Zeit fort eine möglichst constante Temperatur zu erhalten, z. B. im Oelbad oder in einer leicht schmelzbaren Metalllegirung; je weniger die Hitze die zur Zersetzung nothwendige Temperatur übersteigt, um so sicherer ist das Resultat. Zusatz von alkalischen Basen lässt gewisse Producte der Destillation allein oder reiner gewinnen.

Während die Erzeugnisse der trockenen Destillation stickstofffreier Körper meist sauer reagiren, zeigen die Erhitzungsprodukte bei stickstoffhaltigen Substanzen meist alkalische oder neutrale Reaktion. Dieses rührt gewöhnlich daher, dass in höherer Temperatur der Stickstoff eine grosse Neigung besitzt, sich mit dem Wasserstoff der organischen Substanz zu dem flüchtigen Alkali, Ammoniak, zu verbinden. Neben dem letzteren werden zwar immer auch einige Säuren, wie Kohlensäure, Essigsäure u. s. w. gebildet, doch überwiegt meist das Ammoniak, und das kohlensaure Ammoniak reagirt ebenfalls alkalisch. Das kohlensaure Ammoniak wird auf diese Weise, mit brenzlichen Produkten verunreinigt, im Grossen aus thierischen Abfällen durch trockene Destillation erhalten. Vielleicht treten ganz allgemein neben Ammoniak auch flüchtige organische Salzbasen bei der Erhitzung stickstoffiger Körper auf, wahrscheinlich gepaarte Ammoniak-Kohlenwasserstoffe. Häufig, besonders bei Gegenwart gewisser unorganischer Basen, entstehen dabei noch Cyanverbindungen.

II. Die organischen Körper in Berührung mit Sauerstoff.

Eine Anzahl derselben nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf, so die ätherischen Oele, die dadurch verharzen; so viele fetten Oele, die zuweilen an der Luft ganz dickflüssig werden. Man hat diese Oxydation an der Luft mehrfach Verwesung nennen wollen, allein es scheint zweckmässiger, diesen Begriff auf eine Oxydation zu beschränken, die zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber durch die Anwesenheit eines dritten Körpers bedingt ist, z. B. die Essigbildung aus Weingeist; in solcher Beschränkung ist dann der Verwesungsprocess erst bei den sogenannten Gährungsvorgängen zu erörtern. In manchen Fällen dürfte die Oxydation von H-reichen Materien als eine Substitution von einem Theil oder allem H durch O anzusehen seyn. Man hat neuerer Zeit die in Folge des thierischen Athmungsprocesses in der Blutbahn vor sich gehenden Verbrennungsprocesse auf diese Art zu erklären

gesucht; wahrscheinlich gehören aber auch diese Substitutionen zu den ächten Verwesungsprocessen, indem die Gegenwart gewisser Fermente dafür nothwendig seyn dürfte.

Erhöhung der Temperatur erweckt unter den passenden Verhältnissen bei allen organischen Körpern die Neigung, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, in bedeutendem Grade; alle sind verbrennlich, da sie nie mit dem letztgenannten Grundstoffe völlig gesättigt sind, und viele verbrennen dann mit Licht- und Wärme-Entwicklung. Ausser diesem Hauptgrunde des leichteren Verbrennens bei der Einwirkung von Wärme werden aber durch letztere auch die Verwandtschaften zwischen ihren eigenen Grundstoffen thätig; es können, wie wir oben sahen, Kohlenwasserstoffe sich entwickeln, die bei ihrer raschen Oxydation besondere Leuchtkraft zeigen, wenn glühende Kohlentheilchen in dem brennenden Gase schwebend enthalten sind, und hierauf beruht die Anwendbarkeit des Wachses, der Fette und anderer Stoffe zur Beleuchtung. Uebrigens findet sich der Vorgang des Verbrennens mit Flamme schon im unorganischen Theil dieses Werkes Seite 419 u. f. erläutert.

Die vollendete Oxydation der organischen Körper besteht in der völligen Verbrennung ihres Kohlenstoffs zu Kohlensäure, und ihres Wasserstoffs zu Wasser, woran der in der organischen Verbindung etwa enthaltene Sauerstoff sich mit betheiligt, und vielleicht anwesender Stickstoff meist gasförmig entweicht. Auf der künstlichen Herbeiführung dieser vollständigen Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs der organischen Körper beruht die Elementaranalyse. Merkwürdig ist, dass diese vollständige Verbrennung durch Beimengung von sehr porösen unorganischen Stoffen, besonders von Platinschwamm oder Platinmohr, oft schon bei sehr mässiger Hitze sich erzielen lässt; so verbrennen Weinsteinsäure oder Zucker mit Kupferoxyd und Platinschwamm gemengt schon bei 160^0 vollständig zu Wasser und Kohlensäure (Millon und Reiset).

Die Elementaranalyse

ist für die organische Chemie die wichtigste analytische Operation, deren Vervollkommnung bis auf ihre heutige Gestalt grossentheils die reissenden Fortschritte erklärt, die in diesem Gebiete der Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten gemacht wurden. Die Erfahrung über die Unmöglichkeit, den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Körper in ihrer Form als Elemente irgend rein und zuverlässig abzuscheiden und zu wägen, hat dem Scharfsinn der Chemiker (Lavoisier bis Liebig) keinen anderen Ausweg zur Ermittelung der Gewichtsmengen jener Elemente übrig gelassen, als die Verwandlung der beiden erstgenannten Grundstoffe in Kohlensäure und Wasser, und ihre Wägung in dieser Form, während der Sauerstoff immer nur mittelbar, aus dem Verlust berechnet werden kann. Entspricht die bei der Wägung der Kohlensäure und des Wassers gefundene Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff geradezu dem Gewichte des verbrannten Körpers, so besteht derselbe bloss aus diesen beiden Elementen; beträgt dagegen der Kohlenstoff und Wasserstoff weniger als das Gewicht der analysirten Substanz, so rührt der Verlust von Sauerstoff her, wenn kein Stickstoff oder irgend eine fernere Substanz vorhanden, und die Verbrennung gut gelungen ist.

Es hat diese letztere Methode, ein so hochwichtiges und so verbreitetes Element, wie den Sauerstoff, nur aus dem Verluste zu bestimmen, ihre unverkennbaren Nachtheile, und sie hat schon zu grossen Irrungen Anlass gegeben (z. B. beim Taurin, in welchem aus jenem Grunde ein ausserordentlicher Reichthum an Schwefel viele Jahre lang übersehen und geradezu auch als Sauerstoff berechnet wurde); leider hat sie aber bis heute durch keine bessere, directe Verfahrungsweise ersetzt werden können.

Ehe zu der Vornahme der Elementaranalyse (d. h. also zu der Bestimmung der Gewichtsverhältnisse der organischen Grundstoffe in einem organischen Körper) geschritten wird, sind einige Vorbedingungen nothwendig zu erfüllen. Zuerst muss die zu analysirende Substanz auf möglicherweise in ihr enthaltene andere Grundstoffe geprüft werden: man muss sich überzeugen, ob sie rein nur Kohlenstoff, Wasserstoff (und Sauerstoff) enthält, oder ob in ihr etwa noch Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Haloide oder unorganische Verbindungen vorhanden sind.

Am gewöhnlichsten unter den eben genannten Körpern ist noch Stickstoff in der Verbindung; man erkennt denselben häufig schon an dem eigenthümlichen Geruche (nach verbrennendem Horn oder Hufe) beim Erhitzen, welcher Geruch von kohlensaurem Ammoniak und brenzlichen Oelen herrührt; genauer daran, dass beim Erhitzen eines kleinen Theils des organischen Körpers mit Kalihydrat Ammoniak (NH^3) entwickelt wird, zu erkennen an der alkalischen Reaction, dem Geruch und den Nebeln, welche die Dämpfe beim Annähern eines mit Salzsäure befeuchteten Stabes erzeugen. Sehr empfindlich ist auch die Probe von Lassaigne, wobei eine kleine Portion der organischen Substanz mit einem Stückchen Kalium erhitzt und nach der Verbrennung des Kaliums das Gemenge mit Wasser vorsichtig [1]) benetzt, dann mit Eisenoxyduloxydlösung (z. B. etwas an der Luft gelegenem Eisenvitriol) und Salzsäure versetzt wird; es entsteht bei diesem Verfahren, wenn Stickstoff vorhanden ist, zuerst Cyankalium (Cyan ist $N + C^2$), das mit dem Eisenoxyduloxyd eine blaue Farbe (sogenanntes Berlinerblau) erzeugt. Die Salzsäure wird zugesetzt, um das neben dem Berlinerblau (durch vorhandenes kohlensaures Kali) gefällte Eisenoxydhydrat aufzulösen, welches sonst die geringe Menge der blauen Substanz verhüllen würde. Findet man auf eine dieser Prüfungsweisen Stickstoff, so muss dieser in einer besonderen Analyse für sich bestimmt und überdiess bei der Methode der Kohlenstoff- und Wasserbestimmung eine besondere Modification angebracht werden.

Ein etwaiger Schwefel- oder Phosphor-Gehalt wird am besten dadurch erkannt und auch quantitativ bestimmt, dass man eine gewogene Menge des organischen Stoffes mit einem Ueberschuss von (schwefelsäurefreiem) Natron und Salpeter anfangs gelinde, nachher stärker erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und weiss geworden ist. Nach dem Erkalten wird Salzsäure zugesetzt (wobei sich Kohlensäure und salpetrige Säure entwickeln), filtrirt und durch Chlorbarium aus der sauren Lösung die Schwefelsäure (als SO^3BaO) ausgefällt, der Niederschlag

---

[1]) Mit Vorsicht desshalb, weil bei etwaiger Gegenwart von noch unverbranntem Kalium leicht durch das Wasser heftige Feuererscheinung und Herausschleuderung Statt finden könnte.

auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht. War noch **Phosphor** vorhanden, so ist dieser durch den Salpeter in phosphorsaures Alkali verwandelt worden, und hat sich beim Zusatz von Chlorbarium in phosphorsauren Baryt und Chlorkalium verwandelt; der phosphorsaure Baryt ist in Salzsäure löslich, kann also durch diese von dem unlöslichen $SO^3 BaO$ getrennt, und aus der Lösung nach Methoden der unorganischen Chemie bestimmt werden. Eine andere, wohl genauere Methode zur Bestimmung des Phosphors beruht darauf, dass man denselben, gerade wie eben angegeben, oxydirt, und die angesäuerte Lösung nach Berthier's Methode der PO^5 Bestimmung in unorganischen Verbindungen behandelt. — Sonst kann man noch, aber mit geringerer Sicherheit, auf Schwefel prüfen durch Verbrennen der organischen, mit Kali befeuchteten Substanz auf einem Silberblech, wobei ein nicht abwaschbarer schwarzer Fleck von Schwefelsilber, besonders beim Zusatz von etwas Säure, entsteht; oder auch durch Kochen der Substanz mit sehr starker Kalilauge, wobei sich hie und da Schwefelkalium bildet, aus welchem durch Säurezusatz Schwefelwasserstoff entwickelt wird; letzteren erkennt man durch die Bräunung eines mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifens. In manchen organischen Verbindungen ist ohne deren vollständige Oxydation der Schwefel nicht oder nur theilweise nachzuweisen. Hat die vorläufige Untersuchung in einem organischen Körper Schwefel erkennen lassen, so muss bei seiner Elementaranalyse noch eine besondere Vorsichtsmaassregel wegen der Bildung von schweflichter Säure angewandt werden, worauf wir unten zurückkommen werden.

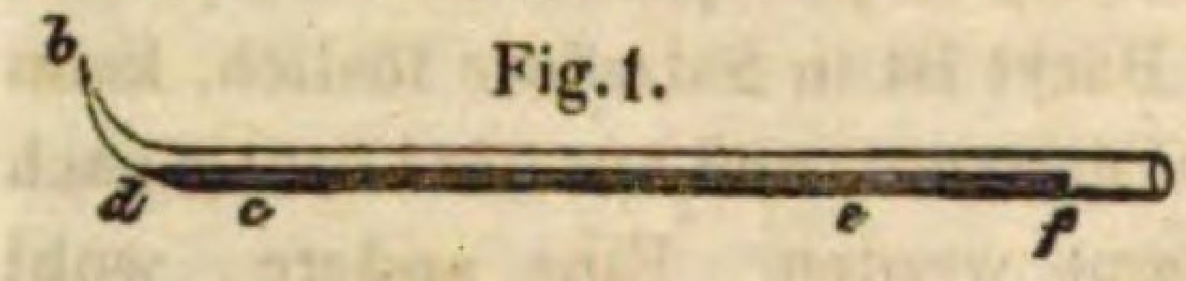
Mancher künstlich dargestellte (aber kein natürlich vorkommender) organische Körper enthält Chlor oder andere Haloide gebunden. Man muss in diesem Fall den letzteren mit chromsaurem Bleioxyd verbrennen, und nicht mit CuO (es würde sich sonst verflüchtigbares Kupferchlorür bilden, und die Wasserbestimmung fehlerhaft werden). Die Menge des Chlors und Broms bestimmt man durch Glühen einer gewogenen Menge der organischen Substanz mit einem (chlorfreien) Gemenge von Kalk- und Natronhydrat. Hierbei bilden sich Chlor- (Brom-) Metalle, die in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden; aus der Menge von Chlor- (oder Brom-) Silber berechnet man die Menge des Haloids.

Die Anwesenheit und die Menge von nicht flüchtigen **unorganischen Substanzen**, z. B. von Salzen oder Metalloxyden wird durch Einäscherung einer getrockneten und gewogenen Menge von organischer Materie bestimmt, wobei ein vorsichtiger Zusatz von sehr starker Salpetersäure oft die wesentlichsten Vortheile bietet. — Es versteht sich von selbst, dass die zu analysirende Substanz vollkommen **rein** seyn muss, und unter den Begriff von Reinheit gehört auch die Abwesenheit alles desjenigen Wassers, das nicht wesentlicher Bestandtheil der Verbindung ist. Die vollständige **Trocknung** erreicht man in der Mehrzahl der Fälle durch ein längeres Aufbewahren des Körpers in einem sogenannten Wasserbad oder Oelbad. Die meisten organischen Körper sind bei 100 bis 120^0 vollständig zu trocken; ertragen sie diese Temperatur nicht, so können sie unter einer abgesperrten Glasglocke getrocknet werden, in der sich eine Schale mit Vitriolöl befindet, welches das Wasser begierig anzieht.

Sind alle diese Vorbereitungen getroffen, so wird etwa $\frac{1}{2}$ Gramm von dem

organischen Körper genau abgewogen und mit wohl getrocknetem reinem Kupferoxyd oder (geschmolzenem und dann feingepulvertem) chromsaurem Bleioxyd innig vermengt und schnell in die Analysirröhre (Fig. 1) eingebracht. Diese muss

Fig. 1.



aus schwer schmelzbarem Kaliglas bestehen, und am hinteren Ende (b) in eine Spitze ausgezogen und geschmolzen seyn. Das Rohr selbst wird nun auf 1—1½ Zoll (von d—c) mit Kupferoxyd, sein grösserer mittlerer Theil (c—e) mit der Mengung von organischer Substanz und Kupferoxyd, und sein vorderer Theil (e—f) wieder mit Kupferoxyd, allein in der Art gefüllt, dass beim horizontalen Aufklopfen der Röhre über ihrem Inhalt noch ein kleiner Kanal bleibt. Es wird dann durch einen guten Kork das Verbrennungsrohr mit einer Chlorcalciumröhre (Fig. 2) verbunden, die, vor der Operation gewogen, dazu

Fig. 2.



bestimmt ist, das bei der Verbrennung gebildete Wasser aufzunehmen, und so bei ihrer zweiten Wägung (nach der Operation) aus dem Gewichtsüberschusse den Wasserstoff berechnen zu lassen. An die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (Fig. 2) ist durch ein Kautschukröhrchen ein theilweise (x, y) mit Kalilauge (von 1,27 spec. Gew.) gefüllter Kugelapparat (Fig. 3)

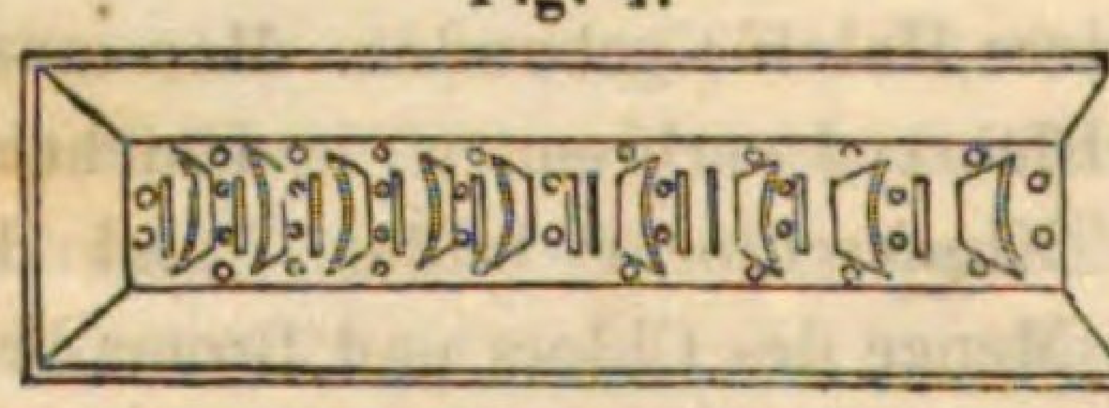
Fig. 3.



luftdicht angefügt, der dazu bestimmt ist, die entwickelte Kohlensäure aufzufangen und aus seiner Gewichtszunahme den Kohlenstoff (durch Berechnung aus der Kohlensäure zu ergeben.

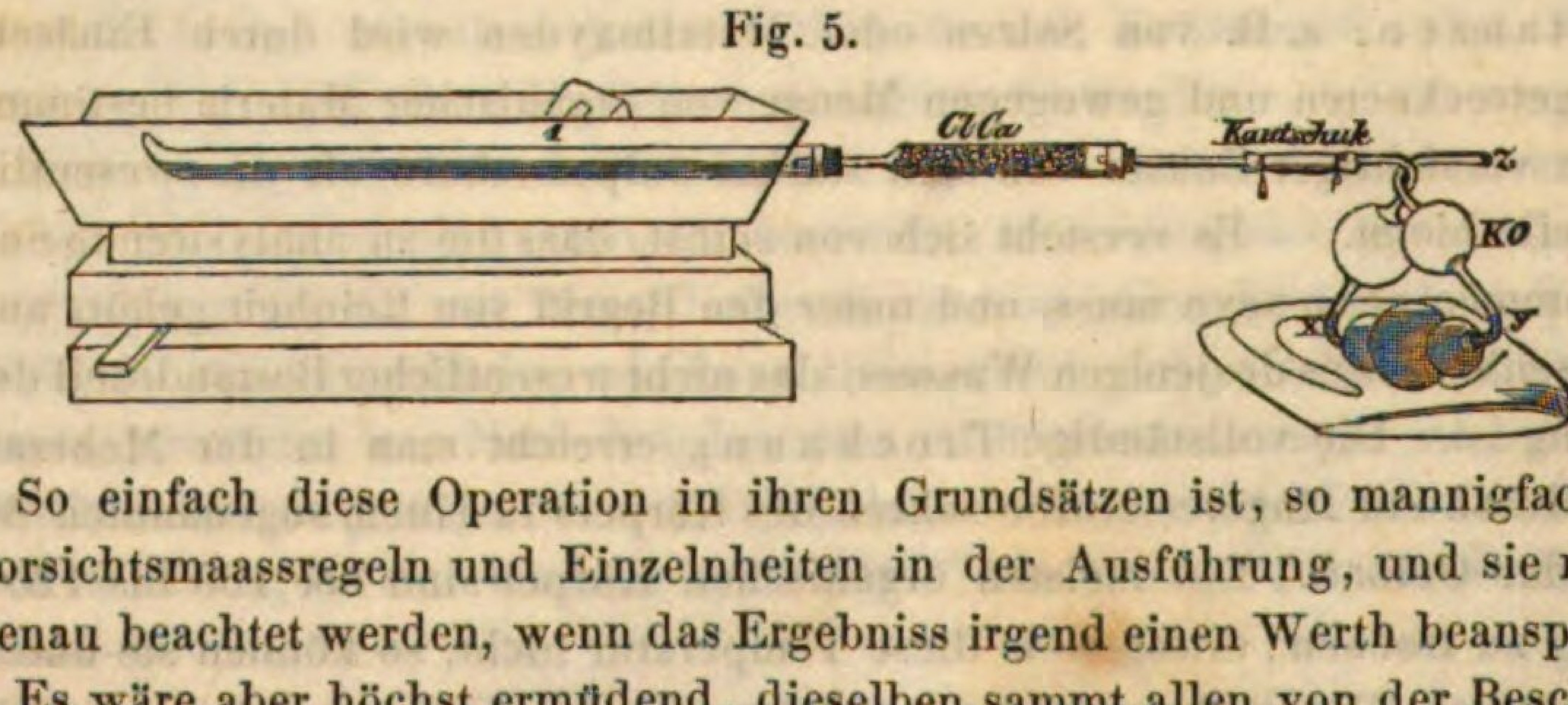
Ist der Apparat auf diese Weise zusammengesetzt, und als gut

Fig. 4.



schliessend erkannt, so beginnt die Erhitzung der in den sogenannten Liebig'schen Verbrennungsofen (Fig. 4) eingelegten Röhre (Fig. 1) in, von vorn f nach hinten zu schreitender allmäliger Weise, und man hat die Operation als beendigt anzusehen, wenn keine weiteren Gasblasen sich entwickeln. Dann wird noch die Spitze b abgebrochen, und bei z des Kaliapparates Luft durch den ganzen Apparat gesaugt, um die noch in demselben befindliche Kohlensäure dem Kali zuzuführen. Nun werden die Chlorcalciumröhre und der Kugelapparat abgenommen und gewogen.

Fig. 5.



So einfach diese Operation in ihren Grundsätzen ist, so mannigfach sind die Vorsichtsmaassregeln und Einzelnheiten in der Ausführung, und sie müssen alle genau beachtet werden, wenn das Ergebniss irgend einen Werth beanspruchen will. Es wäre aber höchst ermüdend, dieselben sammt allen von der Beschaffenheit des organischen Körpers geforderten Rücksichtsnahmen hier in ihrer ganzen Umständlichkeit zu schildern, und überdiess werden sie unendlich leichter bei

dem Anblick einer einzigen ausgeführten Elementaranalyse gezeigt und erlernt, als es bei der ausführlichsten Beschreibung irgend gehofft werden könnte. Es ist hier dem mit der Sache noch unbekannten Leser ausserordentlich zuzusprechen, einer solchen Operation in einem Laboratorium mehrmals anzuwohnen, wozu ja gegenwärtig fast überall Gelegenheit sich darbietet. Sollte aber Jemand eine ausführliche Schilderung wünschen, so trifft er eine solche z. B. in der „quantitativen Analyse“ von Fresenius S. 305 u. f. Die neuester Zeit eingeführten Abänderungen des angegebenen Verfahrens, so das Verbrennen in gasförmigem Sauerstoff, die Anwendung von eigens eingerichteten Alkohollampen (nach Hess und Erdmann) statt der Erhitzung durch Kohlenfeuer u. s. w., haben zwar manches Empfehlungswürdige, allein sie sind nicht wesentlich zum Gelingen der Operation, und dürfen hier in Betreff ihrer näheren Beschreibung wohl füglich übergangen werden. Das Vorhandenseyn von Stickstoff in einer organischen Substanz macht eine kleine Abänderung in der Bestimmungsweise des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig, und erfordert ausserdem immer noch eine besondere Operation, zur ausschliesslichen Bestimmung des Stickstoffs. Jene Modification ist desshalb nicht zu versäumen, weil stickstoffhaltige Substanzen bei der Elementaranalyse leicht Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen lassen, die, vom Kaliapparat verschluckt, die Kohlenbestimmung fehlerhaft machen würden. Am besten wird diesem Uebelstande vorgebeugt durch eine Schichte von feinen blanken Kupferdrehspänen, die etwa 2—3 Zoll lang ganz vorn in dem Verbrennungsrohr angebracht wird, und so beim Erhitzen diese Oxyde wieder reducirt.

Ist der zu analysirende Körper schwefelhaltig, so erzeugt sich bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd schweflichte Säure, welche ebenfalls die Menge der gebildeten Kohlensäure grösser erscheinen lassen würde, als sie wirklich ist. Man verhütet diese Fehlerquelle am besten dadurch, dass man zwischen das Cl Ca-Rohr und den Kaliapparat eine kleine Röhre einfügt, welche braunes Bleisuperoxyd enthält; dieses absorbirt die SO^2 vollständig, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet, und die CO^2 gelangt dann rein in den Kaliapparat.

Die Stickstoffbestimmung selbst geschieht entweder durch Messung des als Gas entwickelten Elements, oder aber durch Wägung des Stickstoffs unter der Form eines Ammoniaksalzes.

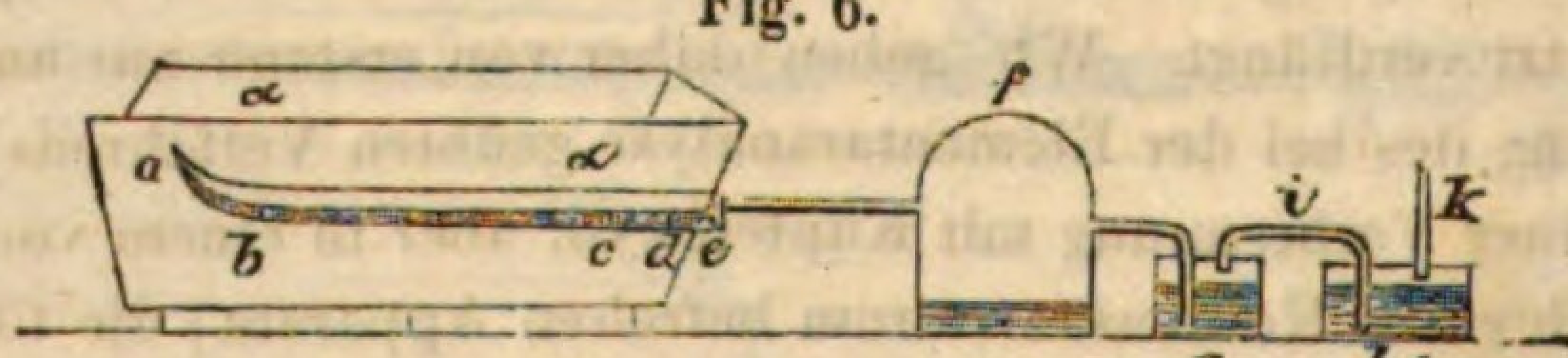
Die Methode der Messung erfordert viel mehr Apparate und Geschicklichkeit (namentlich auch Rücksichtsnahmen auf Temperatur und Luftdruck) und ist von der Wägungsmethode, als der weit leichteren und praktischeren, grossentheils jetzt verdrängt. Wir geben daher von ersterer nur an, dass sie auf einer Abänderung des bei der Elementaranalyse geübten Verfahrens beruht, nämlich auch auf einer Verbrennung mit Kupferoxyd, aber in einem von atmosphärischer Luft durch einen Kohlensäurestrom befreiten Apparate; die CO^2 entwickelt man innerhalb des Apparats und vor Beginn der Verbrennung, durch allmähliges Erhitzen einer Schichte von doppeltkohlensaurem Natron, welches sich an dem zugeschmolzenen Ende der Verbrennungsröhre befindet; das Stickstoffgas wird über Quecksilber in einem genau eingetheilten Cylinder aufgefangen und durch Kali von beigemengter Kohlensäure getrennt. Um die Bildung von Stickoxyd zu vermeiden, müssen auch bei dieser Methode ganz vorne in dem Verbrennungsrohr blanke Kupferdrehspäne vorgelegt werden. Liebig hat eine sinnreiche Methode

vorgeschlagen, den Verbrennungsapparat durch eine Handluftpumpe möglichst luftfrei zu machen. Bei Substanzen, deren N-gehalt zum C sich wenigstens wie 1:8 verhält, kann man den N auch dadurch bestimmen, dass man dieselben mit Kupferoxyd verbrennt, und das relative Verhältniss des sich bildenden Kohlensäuregases zu dem gasförmigen N ausmittelt (Liebig). Eine Modification des Verfahrens zur Bestimmung des relativen Verhältnisses des N zum C, welche von Bunsen herrührt, soll hier desshalb noch kurz erwähnt werden, weil sie besonders bei Körpern von sehr hohem N-gehalt alle anderen bis jetzt vorgeschlagenen Methoden der N-bestimmung an Genauigkeit übertrifft. Bunsen erhitzt nämlich die zu analysirende Materie mit Kupferoxyd in einer durch trockenes Wasserstoffgas und eine Handluftpumpe vollständig von Luft befreiten und dann hermetisch verschlossenen Glasröhre zum Rothglühen, bricht die Spitze der erkalteten Röhre unter Quecksilber vorsichtig ab, so dass sich ihr gasförmiger Inhalt in einer graduirten mit Quecksilber gefüllten Röhre ansammelt, bestimmt das Gesammtvolumen des Gases, und lässt nachher durch Kali die Kohlensäure verschlucken, um die Menge des Stickstoffs allein zurückzubehalten.

Das Verfahren bei der Methode der Wägung gründet sich auf die Thatsache, dass stickstoffhaltige organische Körper beim Glühen mit den Hydraten von reinen und erdigen Alkalien das Hydratwasser derselben in der Art zerlegen, dass dessen Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, die sich mit dem Alkali verbindet, während aller Stickstoff mit dem Wasserstoff jenes Wassers zu Ammoniak zusammentritt. Sollte am Anfang hiebei auch Cyanmetall entstehen, so wird dieses bei stärkerem Erhitzen doch auch wieder (durch Hydratwasser) zu Ammoniak und kohlensaurem Salze umgewandelt. Der Gedanke zur Anwendung dieser Erfahrung auf die Stickstoffbestimmung rührt von Wöhler und Berzelius her, die Anwendung und das Detail der besten Methode verdanken wir Will und Varrentrapp.

Die Operation selbst wird in einem etwa 8 Zoll langen ähnlichen Verbrennungsrohre vorgenommen wie bei der Elementaranalyse, und die gewogene organische Substanz mit getrocknetem Natronkalk (aus 1 Theil NaO HO und 2 Theil Aetzkalk bestehend) gemengt und in jenes eingefüllt; mit dem Verbrennungsrohr werden dann 2 bis 3 unter einander communicirende Fläschchen, die reine Salzsäure enthalten, in Verbindung gesetzt, und wenn diese luftdicht bewerkstelligt ist, die Erhitzung gerade wie bei der Elementaranalyse eingeleitet.

Fig. 6.



a—b Natronkalk.
b—c organische Substanz, gemengt mit Natronkalk.
c—d Natronkalk allein.
e ein lockerer Asbestpfropf, um das Ueberreissen von Natronkalk durch die Gase zu verhindern.
f grosses Glasgefäss, leicht aus einem Medicinbläschen zu blasen, auf dessen Boden sich eine kleine Menge starker Salzsäure befindet.

g verschlossenes Gefäss mit Salzsäure.

h offenes Gefäss, wieder mit Salzsäure gefüllt, so dass die Röhre i unter Salzsäure mündet. Aus diesem Gefäss gehen die bei der Operation sich immer entwickelnden Kohlenwasserstoffe und eine Menge freien Wasserstoffs (vom überschüssigen zersetzten Hydratwasser herrührend) bei k in die Luft, während alles Ammoniak als Salmiak in den drei Glasgefässen f g h zurückgehalten wird.

Nach beendigter Operation muss die Salzsäure aus dem Gefässe h in das Gefäss g, und von diesem in f übersteigen, wenn die Röhre (ac) und die Korke gut gehalten haben. Es werden jetzt die Fläschchen f, g, h vorsichtig in ein Porcellanschälchen ausgeleert, mit Wasser, und dann mit Alkohol nachgespült, die Auswaschflüssigkeit ebenfalls in das Schälchen gebracht, und dann dasselbe auf das Wasserbad gestellt. Ist sein Inhalt abgedampft (wodurch die beigemischten, meist röthlich oder braungefärbten brenzlichen Oele verharzt und unlöslich werden), so wird der Rückstand mit destillirtem Wasser gut ausgezogen, mit reiner Chlorplatinlösung versetzt, wieder bei 100^0 abgedampft, und mit Alkohol, dem etwas Aether beigemischt worden, auf ein kleines getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, dieses sammt Inhalt dann bei 100^0 getrocknet und gewogen. Die so erhaltene Menge von sogenanntem Platinsalmiak ($Pt\,Cl^2 + Cl\,N\,H^4$) lässt die Menge des Stickstoffs leicht berechnen.

Um diese Umständlichkeiten im Verfahren der Stickstoffbestimmung besonders für technische Zwecke (z. B. bei Werthbestimmungen von Düngerarten, wie sie Boussingault angestellt hat) abzukürzen, und namentlich an Zeit zu gewinnen, hat Nöllner statt der Salzsäure eine Auflösung von reinster Weinsteinsäure in absolutem Alkohol in die Absorptionsgefässe zu bringen vorgeschlagen, wo dann alles sich entwickelnde Ammoniak augenblicklich als saures weinsaures Ammoniak, welches in absolutem Weingeist unlöslich ist, in Form eines krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, und mit absolutem Weingeist ausgewaschen. 100 Theile des Niederschlags enthalten 8,4 Stickstoff. Uebrigens ist die letztgenannte Methode durch die Erfahrungen anderer Chemiker noch nicht geprüft worden. — Péligot endlich fängt das Ammoniak in einer Schwefelsäure von bestimmter Stärke auf, die natürlich dadurch an Abstumpfungsvermögen einbüsst, und bestimmt diesen Verlust an Säure durch eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, deren basische Kraft er vorher bestimmt (titrirt) hat.

Die Stickstoffmethode mit Natronkalk passt für alle Nhaltigen organischen Körper mit Ausnahme salpetersäurehaltiger Verbindungen, und solcher Körper, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Materien gebildet worden sind (sog. Nitrokörper). Es wird bei Zerlegung dieser Substanzen nicht genug H frei, um allen N in Ammoniak zu verwandeln. Durch einen Zuckerzusatz kann die Menge des dabei sich erzeugenden Ammoniaks vergrössert werden. Crum hat für solche Materien folgende Methode vorgeschlagen; er zersetzt die NO^5 oder NO^4 haltigen Körper in einer graduirten Röhre über Quecksilber durch einen grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure. Nach mehreren Stunden wird das Volumen des entwickelten Stickoxydgases, wenn es bei öfterem Schütteln der Röhre nicht mehr zunimmt, gemessen und durch eine concentrirte Eisenvitriollösung absorbiren gelassen, und das wenige nicht absorbirte Gas von dem ersten Messungsresultate abgezogen; Crum hat auf diese Weise den N-Gehalt der Schiessbaumwolle bestimmt.

Atomgewichtsbestimmung der organischen Körper.

Sind auf die eben erörterte Weise die Gewichtsmengen der Bestandtheile der organischen Substanz ermittelt worden, so berechnet man dieselben zuerst auf Procente (auf 100 Theile des analysirten Körpers), und sucht dann diesen procentischen Erfund in Aequivalenten, und zwar in möglichst einfachem Ausdruck, d. h. durch eine sogenannte erfahrungsmässige (empirische) Formel, zu veranschaulichen. Die Art der Berechnung auf das Aequivalentverhältniss wird schon in der unorganischen Chemie gelehrt, und es finden sich überdiess Beispiele zu einer solchen Berechnung für organische Körper in den Lehrbüchern der Stöchiometrie und wieder der Analyse, z. B. in Fresenius quantitativer Analyse S. 363. Hat man die empirische Formel in der einfachsten Darstellungsweise festgestellt, so handelt es sich um die Bestimmung des Atomgewichts des organischen Körpers, aus welchem sich dann die sogenannte rationelle Formel ableiten lässt, d. h. eine solche, die nicht bloss das relative Atomverhältniss, sondern auch die absolute Menge der in der Verbindung vorhandenen Atome ausdrückt. Die allgemeinen Grundsätze der Atomgewichtsbestimmung müssen ebenfalls aus der unorganischen Chemie bekannt seyn; es wird ja z. B. schon in ihr gelehrt, warum die unterschweflige Säure nicht SO, sondern S^2O^2 geschrieben werde, obgleich das blosse analytische Ergebniss die Formel SO natürlich ebenso gut zulassen würde; und dass S^2O^2 desshalb vorgezogen wird, weil die unterschwefligsauren Salze allermeist S^2O^2 auf 1 Atom Basis enthalten, und weil die Säure selbst so leicht in SO^2 und S, d. h. in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Die wichtigsten Methoden der Atomgewichtsbestimmung organischer Körper sind nun folgende:

A. Man bestimmt die Menge eines Körpers von bekanntem Mischungsgewicht, die mit dem organischen Körper eine ausgeprägte und rein darzustellende Verbindung eingeht.

a. Die organischen Säuren bindet man demnach an unorganische Basen, am häufigsten an Silberoxyd (es ist besonders tauglich, weil es meist wasserfreie und leicht rein zu erhaltende Salze liefert), dann Bleioxyd, Baryt u. s. w. Die Bestimmung der Menge der Basis in diesen Salzen ist gewöhnlich am leichtesten bei den organischen Silbersalzen, die man meist nur zu glühen braucht, um einen Rückstand von metallischem Silber zu erhalten. Die Barytsalze werden meist in SO^3BaO verwandelt, und daraus auf ihren Barytgehalt berechnet. — Häufig stellt man auch Verbindungen der organischen Säuren mit Aether dar, die besonders für die Frage von den mehrbasischen Säuren oft wichtig werden können (s. die Familie der Säuren).

b. Die organischen Basen werden an unorganische Säuren gebunden, wenn sie damit gut krystallisirende Salze bilden. Häufig wählt man die Verbindungen der salzsauren Alkaloide mit Platinchlorid, die beim Erhitzen bloss Platin zurücklassen; zuweilen auch Verbindungen der salzsauren Alkaloide mit Quecksilberchlorid.

c. Indifferente Körper bindet man, wo es angeht, an Bleioxyd; die Bleioxydverbindung wird beim vorsichtigen Verbrennen meist zu einem Gemisch von Bleioxyd und reducirtem Blei, welches Gemisch nach dem Erkalten gewogen

und hernach mit verdünnter Essigsäure behandelt wird. Diese löst das Bleioxyd auf, das ungelöste metallische Blei wird dann abgewaschen, getrocknet und gewogen; der Verlust bei dieser Wägung ergibt die Menge des gelösten Bleioxyds, und wenn zu dem Gewicht des metallischen Bleis soviel Sauerstoff hinzugefügt wird, als es zu seiner Umwandlung in Oxyd verlangt, so findet man die ganze Menge des mit dem organischen Körper, z. B. Stärkmehl, verbundenen Bleioxyds.

B. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfs der Verbindung, wenn sie überhaupt verdampfbar ist. Man wiegt zu diesem Behufe einen in einen Hals ausgezogenen Glasballon mit Luft gefüllt, dann mit dem Dampf der organischen Substanz gefüllt, und bestimmt zuletzt das Volum des Ballons durch Quecksilber, das man in denselben auf die geeignete Weise eindringen lässt, nachdem der Dampf verdichtet und die Spitze des zugeschmolzenen Halses abgebrochen worden ist. Die Anwendbarkeit der specifischen Gewichtsbestimmung des Dampfes zur Bestimmung des Atomgewichts gründet sich auf die Thatsache, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

C. Wenn die Methoden A und B nicht ausführbar sind, findet man noch einen Anhaltspunkt zur Atomgewichtsbestimmung in dem Studium der Zersetzungsprodukte, und zwar wird dasjenige Atomgewicht angenommen, das alle nachgewiesenen Zersetzungsprodukte am besten und einfachsten erklärt. Häufig lässt man sich in solchen Fällen auch durch die Konstitution besser gekannter Körper von analogen Eigenschaften leiten.

Wir sind im Vorhergehenden durch die Zersetzung der Körper durch Sauerstoff zur Elementaranalyse geleitet worden, an die sich am füglichsten einige Bemerkungen über die Atomgewichtsbestimmung organischer Materien anschliessen liessen; jetzt kehren wir zu einer anderen Art von Zersetzung zurück, die Vorgänge von der umfassendsten Wichtigkeit in sich begreift, nämlich zu der sogenannten Gährung.

III. Die Zersetzung organischer Materien durch die Gährungsvorgänge.

Die Benennung „Gährung", mit der die sogenannten Iatrochemiker grossen Missbrauch getrieben hatten, wurde vor einigen Jahrzehnten sehr unwissenschaftlich nur auf einige wenige Erscheinungen ohne nähere Einsicht ihres Zusammenhangs angewandt, nämlich auf die Weingeist- und Essigbildung, und dann auf die Fäulniss. Neuester Zeit hat man besonders durch Liebig's Anregung eine wissenschaftlichere und umfassendere Auffassung dieser Erscheinungen versucht, und gefunden, dass eine grosse Zahl der wichtigsten Vorgänge sich unter diesem allgemeinen Begriff zweckmässig zusammenfassen lasse.

Wir verstehen unter Gährung eine Umsetzung gewisser organischer Materien (A), die nur durch Vermittelung einer zweiten Substanz (B) (des sogenannten Gährungserregers) erfolgt, und deren Eigenthümlichkeit darin begründet ist, dass, soviel wir wissen, diese zweite Substanz in keiner Weise durch ihre chemischen Verwandtschaftskräfte dabei thätig ist, indem zwischen der ersten und zweiten Substanz durchaus kein Austausch von Stoffen Statt hat Es ist dabei immer zu unterscheiden zwischen dem Gährungsmaterial (d. h.

dem Stoff, dessen Umsetzung eingeleitet wird), dem Gährungserreger (Ferment oder demjenigen Stoff, der die Umsetzung einleitet, veranlasst), und endlich dem Gährungserzeugnisse (dem Umsetzungsprodukte aus dem Gährungs material; hie und da mischen sich auch Umsetzungsprodukte des Gährungserregers, oder neu erzeugte Mengen desselben ersterem bei). Durch den Einfluss des Gährungserregers, welcher Einfluss aber nach den gewöhnlichen chemischen Gesetzen nicht zu erklären ist, kommt in dem Gährungsmaterial eine andere Anordnung der Atome zu Stande, wobei sie entweder alle beisammen bleiben (so dass also nur die Lagerung eine verschiedene, und damit die Eigenschaften andere geworden zu seyn scheinen, z. B. Stärkmehl, das zu Zucker umgewandelt worden), oder aber sich in mehrere andere Verbindungen spalten (z. B. Zucker in Weingeist und Kohlensäure). Die Wirkung des Gährungserregers zeigt grosse Analogie mit der der Wärme, welche gleichfalls beiderlei Veränderungen in organischen Körpern erzeugen kann; noch mehr mit einem noch höchst dunklen Einflusse, nämlich der sogenannten Lebenskraft, die ebenfalls die Atome in den organischen Verbindungen auf durchaus unerklärte und mannigfache Weise zu vertheilen und anzuordnen vermögend ist. Eine besonders wichtige Eigenthümlichkeit in den Gährungsvorgängen ist die allgemeine Erscheinung, dass eine sehr kleine Menge von Ferment fähig ist, eine grosse Masse von Gährungsmaterial in Umsetzung zu bringen; es ist dieses ein weiterer wesentlicher Unterschied von der gewöhnlichen chemischen Action. Die Gährungsmaterialien sind allermeist sehr zusammengesetzte Körper, in denen das Gleichgewicht zwischen den zahlreichen Atomen eben wegen der Zusammengesetztheit leicht eine Störung erleidet. Freilich sind manche dem ersten Anblick nach ebenfalls sehr zusammengesetzte Körper keiner Gährung fähig, so Alkaloide u. s. w.; aber es ist ihre Complicirtheit in der Zusammensetzung entweder nur eine mehr scheinbare (durch Substitution oder Paarung entstandene) oder es sind für dieselben vielleicht nur die geeigneten Gährungserreger noch nicht gefunden, da ziemlich allgemein für die meisten Gährungsmaterialien nur ganz bestimmte einzelne (sogenannte specifische) Gährungserreger existiren, während ausser diesen alle übrigen Fermente für sie unwirksam sind. Es kommen in dieser Beziehung Gährungsmaterialien vor, für welche nur ein einziges Ferment bekannt ist, während für andere wieder eine ziemliche Anzahl verschiedener Materien in gleicher Art als Gährungserreger dienen können.

Die Fermente sind sehr verschiedener Art, doch lassen sich zwei natürliche Abtheilungen angeben: α) es sind Substanzen, die selbst in einer chemischen Umänderung sich befinden, oder eine solche ausserordentlich leicht untergehen, z. B. die sogenannten Proteïnkörper, Leim, Wasserstoffsuperoxyd, Hefenzellen u. s. w., in diesen Fällen ist Gegenwart von Wasser und eine bestimmte Temperatur meist eine unentbehrliche Bedingung zum Zustandekommen des Gährungsactes; β) oder aber es sind Substanzen, die sich selbst nicht ändern, und für ihre Wirkung ist bis jetzt noch keine irgend befriedigende Erklärung möglich gewesen: z. B. Schwefelsäure, wenn sie auf Holzfaser, Stärkmehl einwirkt; Platin, Platinmohr u. A. — Manchmal folgen sich mehrere Gährungsvorgänge hinter einander, indem das Gährungsprodukt zuweilen selbst wieder einer Gährung unterliegt; so wird aus Milchzucker durch Käsestoffferment Milchsäure, und aus dieser dann

Buttersäure. Die Temperatur und die Beschaffenheit des Ferments haben auf die Gährungserzeugnisse grossen Einfluss. Häufig fällt es schwer oder ist es noch nicht gelungen, die einzelnen Phasen mehrerer successive einander folgender Gährungsprocesse irgend streng von einander zu sondern. Modificationen des Ferments, wie sie oft während des Gährungsactes selbst durch Aenderung in der Temperatur u. A. eintreten können, modificiren auch die Gährungsprodukte; so kann Zucker durch dasselbe Ferment unter verschiedenen Umständen in Alkohol und CO^2, in Milchsäure, in Buttersäure und H und CO^2, in Mannit und Schleim sich umwandeln.

Gasentwicklung ist durchaus kein allgemein die Gährung begleitender Vorgang. Die Fäulniss ist nur ein einzelnes Beispiel der Gährung, und bloss wegen der durch sie veranlassten Erzeugung von übelriechenden Gasen von anderen Gährungsarten im Sprachgebrauch schon lange Zeit unterschieden worden. Es existiren sehr viele Gährungsprocesse, bei denen keine Spur von Gasen, und andere, bei welchen geruchlose Gase (wie H oder CO^2) entwickelt werden. Dagegen ist die Verwesung eine Combination eines Gährungsvorgangs mit einem gewöhnlichen chemischen Process (und zwar einer Oxydation); wir werden nach der reinen Gährung von diesem gemischten Processe ausführlicher sprechen.

Die bestgekannten Gährungsvorgänge, die später an den betreffenden Orten näher geschildert, hier nur übersichtlich zusammengestellt werden sollen, sind etwa folgende:

Gährungsmaterial.	Gährungserreger.	Gährungsprodukte.
1. Traubenzucker . . .	Hefenzellen	Weingeist und Kohlensäure.
2. Milchzucker	Käsestoffferment, auch thierische Haut	Milchsäure.
3. Milchzucker u. Milchsäure	dito	Buttersäure, Wasserstoff und CO^2.
4. Rohrzucker	Proteïnkörper (bei 35⁰). .	Schleim und Mannit (und etwas Milchsäure).
5. Stärkmehl . . . . . . Holzfaser u. s. w. . . .	Diastase oder Schwefelsäure	Dextrin, Krümmelzucker.
6. Amygdalin	Emulsin	Bittermandelöl, Blausäure, Krümmelzucker.
7. Myronsäure	Myrosin	Senföl.
8. Fette Oele (?)	Proteïnkörper	Fette Säuren (sog. Ranzigwerden).
9. Gerbstoff	dito	Gallussäure.
10. Harnstoff	Blasenschleim etc.	Kohlensaures Ammoniak.
11. Salicin	Emulsin	Saligenin und Zucker.
12. Pektin	Pektase	Pektosinsäure.
13. Asparagin oder äpfelsaures Ammoniak . .	Proteïnkörper ?	Bernsteinsaures Ammoniak.
14. Galle des Rinds . . .	Schleim der Gallenblase .	Choloidinsäure, Taurin, Ammoniak.
15. Weizenkleie	Lederabfälle	Metacetonsäure.

Man hat auch viele physiologische und pathologische Vorgänge hier herzuziehen gesucht; so sehr anerkannt werden muss, dass manche dieser Processe viele Analogie mit den Gährungserscheinungen haben, namentlich die der ungeheuren Ausdehnung der Wirkung durch vergleichungsweise kleine Massen von Ferment, und die der Neuerzeugung von Ferment unter geeigneten Umständen, so fehlt uns doch noch zu sehr jede genauere Kenntniss jener Processe, um auch

nur mit einiger Bestimmtheit ihre wirkliche Uebereinstimmung mit Gährungsvorgängen beurtheilen zu können. Engel hat z. B. eine Eitergährung aufgestellt, die sich darauf gründet, dass eine kleine Menge von Eiter in das lebende Blut gebracht, hier oft grosse Eitermassen erzeugt. Doch lässt sich diese Bildung von Eiterherden im Körper bei Eitervergiftung auch auf ganz andere Weise erklären, und jedenfalls ist auch sonst die Analogie mit ächten Gährungsprocessen in keiner Weise hiebei sicher zu ermitteln, denn aus der Ader gelassenes Blut mit Eiter gemischt erzeugt keinen Eiter. Ebenso wenig bei den ansteckenden Giften (den sogenannten Contagien), von deren Natur wir ohnediess nicht einmal eine deutliche Ahnung haben. Hier ist so recht eigentlich das Feld, wo sich die Theorien der früheren Iatrochemiker und mancher heutigen Aerzte nahe berühren. — Dagegen kommen wohl unstreitig im Thier- und Pflanzenkörper zahlreiche Stoffe vor, die nach Art der Fermente auf andere organische Körper verändernd einwirken: so das sogenannte Pepsin der Magenschleimhaut, und ein eigenthümliches Ferment, das beim Mischen des Mundschleims mit dem Aussonderungsprodukte der Speicheldrüsen gebildet wird: beide spielen bei der Verdauung eine wichtige Rolle gerade durch die umändernde Wirkung, die sie auf gewisse Hauptklassen von Nahrungsmitteln, nämlich das Pepsin sammt Säure auf die sogenannten Proteïnkörper, und jenes Speichelferment auf das Stärkmehl, ausüben. Bei dem Keimen der Getreidekörner entwickelt sich die Diastase, ein für den Keimungsprocess der Saamen sehr wichtiger Gährungserreger für das Stärkmehl. Mitscherlich hat neuester Zeit ein interessantes Celluloseferment kennen gelehrt (s. die Cellulose). Uebrigens sind uns wohl noch die meisten und wichtigsten Gährungserreger, die bei den Stoffumsetzungen in den lebenden Körpern eine bedeutende Rolle spielen, ganz unbekannt.

Man hat über die Gährungserscheinungen drei Haupterklärungsversuche:

a. Sie seyen die Wirkungen einer sogenannten katalytischen (zersetzenden) Kraft, oder Wirkungen der blossen Berührung (des Contacts) oder der Gegenwart von gewissen Substanzen. Dieser von Berzelius und Mitscherlich gegebene Ausdruck verzichtet auf jede Erklärung, will nur durch die neue Benennungsart bemerklich machen, dass hier eine ganz eigenthümliche, von der chemischen Affinität ganz verschiedene Ursache wirksam seye, über deren Näheres wir gar nichts wissen. Wichtige Stützen für diese Ansicht sind besonders die schon in der unorganischen Chemie besprochenen Wirkungen des Platins, z. B. auf ein Gasgemisch von Wasserstoff und Sauerstoff u. s. w., dann die Wirkung der Schwefelsäure auf Stärkmehl etc.

b. Ein Körper, der sich selbst in Umsetzung seiner Atome befinde, sey sehr geneigt, diesen Zustand des erschütterten Gleichgewichts, der inneren Bewegung, auf andere zusammengesetzte Körper überzutragen, diese gleichsam mit der Neigung zur Entmischung anzustecken (Propaganda zu machen). Diese Ansicht wurde schon von Stahl, dem Phlogistiker, geahnt, aber zuerst in interessanter und geistreicher Weise von Liebig vorgetragen und durch viele Thatsachen gestützt. Er hob dabei hervor, dass sehr viele organische Materien erst durch gewisse Umänderungen, die sie z. B. an feuchter Luft erlitten haben, fähig werden, als Gährungserreger zu wirken; dass schon das Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft hat, in Berührung mit gewissen Metall-

oxyden sich selbst zu zersetzen und letztere Oxyde in die Zersetzung gleichsam hineinzuziehen und zur Abgabe ihres Sauerstoffs zu veranlassen u. s. w. Die hier entwickelte Theorie passt auf eine grosse Anzahl von Gährungsvorgängen, aber wenigstens bis jetzt nicht auf alle, so nicht auf die Wirkungen des Platins, der Schwefelsäure u. A. Dann ist nicht recht einzusehen, warum gewisse Fermente nur auf bestimmte einzelne Substanzen die Uebertragung ausüben, und nicht auch auf andere; warum es ganz bestimmte Gährungsmaterialien für ganz bestimmte Gährungserreger gibt, und durchaus nicht jedes Ferment zu jedem Gährungsmaterial sich als Störer des Gleichgewichts erweist.

c. Bei einigen Vorgängen wird die fälschlich sogenannte Selbstentmischung oder die Gährung der Einwirkung l e b e n d e r W e s e n zugeschrieben (S c h w a n n). Es sind nach dieser Ansicht überall in Luft und Wasser zahllose Keime von lebenden Wesen verbreitet, die sich da entwickeln, wo sie die zu ihrer Entwicklung günstigen Verhältnisse vorfinden, und durch ihre Entwicklung die Zersetzung organischer Materien veranlassen. Diese Erklärung passt höchstens auf einige Gährungsvorgänge: Fäulniss (wobei übrigens die Infusionsthierchen durchaus nicht immer vorhanden sind), weingeistige Gährung (Hefenzellen) und etwa noch gewisse Schimmelbildungen. B l o n d e a u hat zwar für die Ansicht, dass jede Art von Gährung auf der E n t w i c k l u n g v o n P i l z e n beruhe, neue Gründe beizubringen gesucht; er leitet die Alkoholgährung von dem als *Torvula cerevisiae* bezeichneten Pilz ab; die Milchsäuregährung von *Penicillium glaucum*, die Essiggährung von *Torvula aceti*, die Umwandlung von Proteïnkörpern in Fett *(fermentation adipeuse)* von *Torvula viridis* und *Penicillium glaucum*; auch bei der Harnstoff- und Buttersäuregährung sey die Entwicklung von *Penicillium* wirksam. Aber es ist nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse mehr als zweifelhaft, dass diese Ansicht die richtige sey. In den meisten übrigen, jetzt zu den Gährungsprocessen gestellten Vorgängen findet diese Theorie ganz und gar keine Anwendung, und selbst in den Fällen, wo gewisse Umsetzungsprocesse zugleich mit gewissen organisirten Bildungen in die Erscheinung treten, ist noch gar nicht ausgemacht, ob die letzteren die Ursache der Stoffumsetzung, oder nicht bloss e i n e b e g l e i t e n d e oder g a r z u f ä l l i g e Erscheinung sind. Schwann suchte seine Erklärungsweise hauptsächlich durch folgenden Versuch zu stützen; wenn er z. B. Fleisch mit Wasser aufkochte und dann hermetisch abschloss, so faulte es allerdings nicht; liess er dann Luft zutreten, so trat die Fäulniss in gewöhnlicher Weise ein, nicht aber, wenn er die Luft vorher ausgeglüht und so die in ihr vorausgesetzten Keime von niederen Organismen vorher zerstört hatte. H e l m h o l t z hatte gefunden, dass die Alkoholgährung sich nicht durch eine thierische Blase fortpflanze, dass aber Fleisch durch eine Blase, die den Durchgang lebender Wesen verhindern muss, von faulem Fleische getrennt, dennoch in Fäulniss übergehe; D o e p p i n g und S t r u v e ferner stellten fest, dass stickstoffhaltige organische Substanzen auch unter dem Einfluss ausgeglühter Luft Zersetzungen erlitten, und dass nur durch den Einfluss der Siedhitze alle Erscheinungen verlangsamt und verändert werden.

Zweifelhaft sind noch die Ergebnisse der Versuche von Brendecke, wonach p o r ö s e Substanzen (Papier, Kohle, Schwefelblumen etc.) auch fähig seyn sollen, in gewissen Lösungen organischer Materien Gährung zu erzeugen, da bei ihrer

Wiederholung durch mehrere andere Chemiker unter einander sehr abweichende Resultate gefunden wurden.

Wir ersehen aus dem Gesagten, dass eine Theorie, die alle Gährungsvorgänge befriedigend erläuterte, noch nicht gefunden ist, dass aber von den Erklärungsversuchen der Liebig'sche wenigstens für einen Theil der Gährungserscheinungen (sofern eine Umsetzung in dem Fermente nachweisbar ist) noch der gelungenste ist, weil er wenigstens die dazu gehörigen Thatsachen einigermassen genügend erklären lässt.

Die Verwesung ist, wie oben bemerkt, eine langsame Oxydation eines verbrennlichen Körpers unter Vermittlung eines sogenannten Gährungserregers. Dieser scheint hier eine ganz analoge Rolle wie z. B. die Wärme zu spielen, die auch gewisse Substanzen zur Aufnahme von Sauerstoff geneigt macht, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine Anziehung auf den Sauerstoff der Luft ausüben. Bedingungen zur Einleitung und Fortführung der Verwesung sind: α) Sauerstoff. β) Wasser, wenigstens ein befeuchteter Zustand des Verwesungsmaterials. γ) Das Verwesungsmaterial. δ) Eine gewisse Temperatur. ε) Der Verwesungserreger. Als Verwesungserreger dienen gewöhnlich solche Stoffe, die für sich schon Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, dadurch sich umändern, und so erst zu Fermenten sich ausbilden (wie oben); also zumeist sogenannte Proteïnkörper, die im feuchten Zustande an der Luft liegen. Zuweilen aber vertreten auch eigentliche Contactstoffe, wie das Platin in gewissen Zuständen, oder Alkalien (z. B. bei der Gallussäure) oder poröse Stoffe verschiedener Art die Stelle von den Verwesungserregern. Eine mittlere Temperatur begünstigt die Verwesung. Die Verwesungsmaterialien sind verschiedener Art; man könnte den Wasserstoff als Element schon hierher rechnen, denn er verbindet sich in Berührung mit Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff zu Wasser; hauptsächlich aber sind es organische Substanzen, die bei dem Verwesungsvorgange gewöhnlich zuerst ihren Wasserstoff abgeben (Alkohol $C^4H^5O + HO$ wird zu Aldehyd $C^4H^3O + HO$) und nachher für den ausgetretenen Wasserstoff Sauerstoff aufnehmen ($C^4H^3O + HO$ oder Aldehyd nimmt noch 2 At. O auf, und wird dadurch zu Essigsäure, also eine Substitution von O für H); oft geht die Verwesung dann noch weiter, es wird auch der Kohlenstoff oxydirt und Kohlensäure gebildet. Die Verwesung ist, wie jede Oxydation, mit einer gewissen Wärmeentwicklung begleitet, die aber meist nicht sehr bedeutend, und daher oft kaum bemerkbar ist, weil eben die Oxydation hiebei so allmählig erfolgt. Die Verwesungsvorgänge spielen in den natürlichen und künstlich eingeleiteten Umänderungen der organischen Stoffe eine grosse Rolle: es gehören hierher die Essigbildung, die Erzeugung gewisser Farbstoffe aus ungefärbten Körpern (wobei übrigens oft ausser Wasser und Luft noch das Ammoniak eine eigenthümliche Funktion erfüllt), die Verwesung der Holzfaser (worauf die Humus-, Steinkohlen-, und nach Liebig vielleicht auch die Diamantbildung beruhen) u. s. w. Wahrscheinlich sind eine Reihe von Oxydationsprocessen, welche im thierischen Organismus vor sich gehen und einen wesentlichen Beitrag zur Erzeugung der thierischen Wärme liefern, und deren Endprodukte hauptsächlich durch den Athmungsvorgang ausgeschieden werden, zu den ächten Verwesungsprocessen zu rechnen.

Besondere Wichtigkeit haben die Verwesungserscheinungen bei stickstoffhaltigen Körpern; schon das Ammoniak verwandelt sich sehr leicht und unter verschiedenen Umständen in Salpetersäure, nach Liebig desshalb, weil in der Oxydation des Ammoniaks zwei Verbindungen zusammentreffen, die sich mit einander verbinden können (salpetersaures Ammoniak), und man hat vielleicht alle Salpeterbildung in letzter Reihe von der Verwesung des Ammoniaks bei Gegenwart von Salzbasen und feuchter Luft abzuleiten. Bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materien entwickelt sich der Stickstoff in letzter Form zum Theil als Gas, besonders bei Abwesenheit von Salzbasen und ungehindertem Luftzutritt, am häufigsten aber als Ammoniak, das dann zuweilen alsbald als salpetersaures Ammoniak auftritt. In sehr vielen Pflanzenextrakten, besonders wenn von ihnen der Luftzutritt nicht abgeschlossen war, erzeugt sich durch einen ähnlichen Verwesungsprocess ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile salpetersaures Ammoniak. Vielleicht wirkt auch das Licht zuweilen als Verwesungserreger, und bewirkt so die Zerstörung verschiedener organischer Farbstoffe (das sogenannte Abschiessen der gefärbten Zeuge), indem sie dadurch geneigt werden, allmählig mit dem Sauerstoff der Luft sich zu vereinigen. — In einzelnen Fällen findet sich auch der Verwesungsprocess begleitet von niederen Organisationen, die aber ersteren eher zu schwächen als zu befördern scheinen (Schimmelbildungen, sogenannte Essigälchen).

Die sogenannte Vermoderung ist nach der oben gegebenen Begriffsbestimmung nichts als ein Verwesungsakt, bei dem aber der Luftzutritt sehr erschwert ist; man wendet jenen Ausdruck hauptsächlich auf die Verwesung der Holzfaser an, die in feuchtem Boden eine langsame Zersetzung und allmählige Oxydation erfährt.

Die Gährungs- und Verwesungsprocesse der organischen Stoffe überhaupt sind für die ganze Oekonomie der Natur von der umfassendsten Bedeutung; es wird durch sie die Wanderung und gleiche Vertheilung der die organischen Körper konstituirenden Elemente und Verbindungen bedingt, sie stellen die Hauptwege dar, auf welchen der C und N aus den Organismen der Pflanzen und Thiere wieder entbunden und zuletzt der unorganischen Natur zurückgegeben wird. Als Zwischenstadium wandert ein grosser Theil dieser Elemente von den höheren Organismen zuerst durch Millionen von niederen Thierchen hindurch, mit deren Untergang erst dieselben ganz zu Bestandtheilen der Luft, des Erdbodens oder des Wassers werden, und von hier aus endlich wieder in die Pflanzen, und durch diese in neue Thiergenerationen zurückkehren. Ohne die Fäulniss und Verwesung wäre unsere Erde schon längst ein Sammelplatz von Pflanzen- und Thierleichen, durch diese Vorgänge verjüngt sich ihre Oberfläche stets von Neuem, und es wird eben damit der Raum und das Material geschaffen für immer und immer neue Generationen belebter Wesen.

Gährungswidrige Mittel.

Dieselben Substanzen oder Einflüsse, welche die Gährungsvorgänge verhindern oder oft, wenn sie schon eingetreten sind, wieder unterbrechen, müssen auch die Verwesung aufheben, da bei letzterer immer als Theilerscheinung ein Gährungsvorgang Statt findet. Dagegen muss völlige Abhaltung der Luft jede Verwesung

verhindern, weil sie wesentlich noch in einer Oxydation besteht, während bei den Gährungsvorgängen häufig gar kein, in anderen Fällen aber nur ein vorübergehender Luftzutritt nothwendig ist. Die nun im Einzelnen zu beschreibenden Mittel, organische Substanzen vor den genannten Umänderungsvorgängen zu bewahren, haben eine weitgreifende Bedeutung für eine grosse Zahl von Fragen und Aufgaben des gewöhnlichen Lebens, der Gesundheitspflege und der Technik.

1. Kälte. Eine sehr niedere Temperatur hemmt jeden Gährungsvorgang, doch ist die für die letzteren nöthige Wärme bei den einzelnen Fermenten eine verschiedene. Man hat vor einiger Zeit im Polareise Mammuthe gefunden, deren Fleisch noch verspeist werden konnte.

2. Siedhitze. Sie tödtet, nach Schwann, die Keime der niederen Organismen; nach Liebig treibt sie den im Wasser gelösten Sauerstoff aus, und verhindert oder beschränkt so die Bildung von Gährungserregern.

3. Abschluss des Sauerstoffs: unterdrückt oder verlangsamt nur einige Gährungsvorgänge, zu deren Einleitung (nicht aber Fortführung) Sauerstoff wichtig scheint, z. B. die weingeistige Gährung. Dagegen hört mit abgehaltenem Sauerstoff jeder Verwesungsprocess auf. Auf der Vereinigung von 2 und 3 beruht die sogenannte Appert'sche Methode, Nahrungsmittel für grössere Seereisen zu konserviren: es werden luftdicht verschliessbare Flaschen oder Blechkapseln mit den zur Fäulniss geneigten Speisen einige Zeit lang in kochendem Wasser erhitzt, und dann sogleich vollständig verschlossen; so halten sich Gemüse, Fleisch und ähnliche zur Verderbniss geneigte Speisen oft Jahre lang. — Die schweflige Säure wirkt wohl nur durch Absorption von Sauerstoff, z. B. beim Schwefeln der Fässer.

4. Austrocknen und Abschluss der Feuchtigkeit. Bei vollständigem Ausschluss des Wassers findet keine Verwesung und häufig auch keine Gährung statt. Durch Entziehung von Wasser bewahrt z. B. der Weingeist anatomische Präparate vor Fäulniss. Ebenso wirken aufgestreute Salze oder Zuckerpulver; sie entziehen z. B. dem Fleische Wasser, die Fleischfaser kann sich mit der so gebildeten concentrirten Salz- oder Zuckerlösung nicht tränken, und auf diese Art wird zugleich auch der Luftzutritt wenigstens erschwert.

5. Umänderung des Gährungsmaterials oder auch des Ferments: z. B. durch Chlor, durch Gerbstoff und durch metallische Gifte, wie Sublimat, arsenige Säure u. s. w. (die wenigstens mit den Proteïnstoffen und Leimkörpern sogenannte unverwesliche Verbindungen liefern). Auch durch blosses Aufkochen wird häufig das Ferment unwirksam, z. B. die Hefe. Hierher gehören manche wichtige technische Verfahrungsweisen, so die zur Konservirung des Holzes; diese wird unter Anderem erreicht, wenn man Holzstücke in Lösungen von gewissen Salzen bringt, z. B. in Auflösungen von Sublimat, von holzessigsaurem Eisenoxyd, Kupfervitriol u. A. Boucherie hat gezeigt, dass die Tränkung des Holzes in allen seinen Theilen viel vollständiger erzielt wird, wenn man die konservirende Flüssigkeit durch die lebendige Thätigkeit des Stammes selbst in diesem in folgender Weise sich ausbreiten lässt: man befreit im Sommer einen Baum von seinen meisten Aesten, so dass nur die Zweige des Gipfels noch übrig sind; dann wird durch den Stamm nahe über dem Boden ein Loch gebohrt, und von diesem nach links und rechts gesägt, bis auf beiden Seiten nur ein etwa

zolldickes Stück undurchsägt bleibt; hierauf umgibt man den ganzen Schnitt mit Ausnahme des Bohrlochs mit getheertem Tuche, und verbindet das Bohrloch selbst mit dem Behälter, welcher die konservirende Flüssigkeit enthält. Diese wird, wenn sie eine vollständige Auflösung ist, schnell absorbirt, steigt rasch empor, und verdrängt zugleich den natürlich im Stamm vorhandenen Saft; nach 10 Tagen soll der Stamm fast überall mit der konservirenden Flüssigkeit erfüllt seyn.

Die Lederfabrikation beruht auf der Eigenschaft mehrerer Stoffe, besonders des Gerbstoffs, mit thierischer Haut eine unverwesliche Verbindung zu liefern. Die arsenige Säure, der Sublimat, Alaunlösung sind wichtige Mittel zum Schutze von thierischen Bälgen, von anatomischen Präparaten, von Kadavern gegen Fäulniss, bei letzteren besonders, wenn sie in die Blutgefässe eingespritzt werden; sie bilden alle unveränderliche Verbindungen mit den thierischen Geweben. Sehr kräftig wirkt auch ein Produkt der trockenen Destillation, das Kreosot (das daher seinen Namen erhalten hat, von den griechischen Worten κρέας, Fleisch, und σώζω, erhalten); es ist ein Bestandtheil des Rauchs, und bedingt die Wirksamkeit des Einräucherns; auch dieses verbindet sich mit eiweissartigen Materien, und ist zugleich ein heftiges Gift für niedere Thiere. Schwächer wirken die ätherischen Oele; sie werden namentlich unter der Form der Gewürze angewandt, deren wichtigste Bestandtheile sie ausmachen. Seit man in den grossen Pariser Sektionssälen angefangen hat, eine Lösung von schwefligsaurem Natron in die Venen der Kadaver zu injiciren und so deren Fäulniss zu verhindern, ist nicht nur die Luft in diesen Sälen eine ungleich bessere, sondern es sind auch die durch Verwundung am Kadaver entstehenden bösartigen Venenentzündungen der Secirenden sehr selten geworden (Sucquet). — Die für die praktische Medicin so wichtigen Lehren von den Zerstörungsmitteln der Contagien, und von den zur Reinigung verdorbener Luft tauglichen Operationen (Desinfectionen etc.) erhalten durch eine genauere Kenntniss der Verwesungs- und Gährungsprocesse die unentbehrlichsten positiven Grundlagen.

Wir haben bei den meisten der im Vorstehenden angegebenen Mittel eine kurze Erklärung beigefügt, wie man sich deren gährungswidrige (fäulnisswidrige, antiseptische) Wirkung zu denken habe. Es kann natürlich diese Erklärung ganz verschieden ausfallen, je nachdem man dieser oder jener Gährungstheorie huldigt. Diejenigen, welche die Schwann'sche Theorie vertheidigten, haben besonders hervorgehoben, dass alle die angegebenen Mittel auch das Leben vernichten, wenn sie mit Energie angewandt werden; doch wäre der Schluss übereilt, wenn man hierin einen Beweis dafür erkennen wollte, dass lebende Organismen die Gährungserreger seyen und seyn müssen. Es wird durch die meisten der angegebenen Mittel im Allgemeinen die Stoffumsetzung beschränkt oder aufgehoben, und da keine Lebenserscheinung ohne Stoffwechsel vor sich gehen kann, so wird damit allerdings auch dem Leben ein Ende gesteckt.

IV. Die organischen Materien unter der Einwirkung der Salzbildner.

Durch Chlor, Brom, weniger durch das schwache Jod werden die organischen Körper in mannigfacher Weise verändert. Am gewöhnlichsten machen jene Salzbildner ihre Verwandtschaft zum Wasserstoff der organischen Substanz geltend,

entziehen derselben einen Theil oder allen Wasserstoff, der sich dann z. B. mit dem Chlor zu Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) vereinigt. Hierauf beruht die bleichende Kraft des Chlors auf organische Farbstoffe, die ohne ihren ganzen Wasserstoffgehalt keine Farbstoffe mehr darstellen, daher ihre Farbe mit diesem Entziehen von Wasserstoff (zum Theil vielleicht auch durch mittelbar oxydirende Wirkung des Chlors) unwiederbringlich verloren ist. Zum Unterschied von der schwefligen Säure, welche die organischen Pigmente zunächst dadurch zu entfärben scheint, dass sie mit denselben farblose Verbindungen eingeht, die aber durch stärkere Säuren oft wieder zersetzt werden, wobei dann der Farbstoff wieder als solcher erscheinen kann. Wird die bleichende Einwirkung des Chlors übertrieben (wirkt es zu lange oder in zu grossem Uebermaasse ein), so werden dadurch sehr viele Stoffe zerstört, zuerst mürbe, brüchig (so bei Zeugen, Papier u. s. w.), zuletzt gelöst und oft vollständig vernichtet. Man bedient sich dieser stärksten Einwirkung des Chlors mit Vortheil in der gerichtlichen Chemie, um organische Materien, denen Metallgifte beigemengt seyn könnten, wegzuschaffen. Die Beimengung der ersteren (z. B. von Speisen, von thierischen Geweben und Flüssigkeiten) verhindert nämlich grossentheils oder vollständig die Anwendung gewöhnlicher Reagentien zur Erkennung metallischer Substanzen; um diese erkennbar zu machen, wendet man dann entweder einen Strom von gasförmigem Chlor an, den man geradezu in das mit Wasser angerührte Gemenge von beiderlei Stoffen so lange einleitet, bis man eine klare Flüssigkeit erhält, die keine organischen Körper mehr einschliesst; oder man bedient sich wohl zweckmässiger dazu des chlorsauren Kali's ($Cl\,O^5\,K\,O$), das man mit jenem Gemenge und Salzsäure auf dem Wasserbad so lange erhitzt (unter Erneuerung jenes Salzzusatzes nach Umständen) bis die Zerstörung des organischen Stoffes ebenfalls erreicht ist; die Salzsäure zersetzt hier unter Wasserbildung das chlorsaure Kali, es bildet sich Chlorkalium und freies Chlor, so wie Sauerstoff im Entstehungsmomente, bewirken gleichzeitig die vollständige Zersetzung der meisten organischen Stoffe.

Sehr häufig treten bei der Einwirkung der Salzbildner auf organische Materien 1 oder mehrere Atome Wasserstoff aus letzteren aus, und es werden an ihre Stelle entsprechende Mengen von Chlor u. s. w. aufgenommen. Diese zuerst von Laurent an dem Naphthalin beobachteten Fälle gehören zu den schon oben berührten Substitutionserscheinungen, und wir haben in letzterer Zeit eine grosse Zahl derartig veränderter Körper kennen gelernt. Um eine logische Benennungsweise derselben einzuführen, ist folgender Vorschlag gemacht worden: man setze den Namen des Salzbildners, durch welchen Wasserstoff ersetzt worden ist, vor den Namen des ursprünglichen Körpers, gebe diesem die Endigung -se, und deute durch den Vokal vor dieser Endsylbe an, ob 1, 2, oder mehrere Aequivalente des Salzbildners eingetreten sind, indem man dem Vokal a = 1, e = 2, und den übrigen nach ihrer Reihenfolge im Alphabet eine numerische Bedeutung gibt. Ein Beispiel wird diese Benennungsart am besten veranschaulichen:

$C^{20}\,H^8$ ist Naphthalin. $C^{20}\,H^7\,Cl^1$ ist Chlornapthalase,

$C^{20}\,H^6\,Cl^2$ ist Chlornaphthalese,

$C^{20}\,H^5\,Cl^3$ = Chlornaphthalise u. s. w.

Allgemeiner ist diejenige Benennungsweise angenommen, wonach man den Namen der substituirenden Elemente (oder Verbindungen) vor den Namen der substituirten organischen Substanz stellt, und dann durch Zahlworte vor den ersteren ausdrückt, wie viele Atome des substituirenden Stoffes eingetreten sind, z. B.

Phenyl $C^{12} H^5$

Monochlorophenyl $C^{12} H^4 Cl$ (Chlorophenase),

Bichlorophenyl $C^{12} H^3 Cl^2$ (Chlorophenese).

In manchen Fällen ist es sogar schon gelungen, gleichzeitig zweierlei substituirende Körper an der Stelle von 2 oder mehreren H-Atomen in eine organische Gruppe einzuführen, z. B. in einigen Naphthalinverbindungen

$C^{20} \frac{H^5}{\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}} + Cl$ Chlorobromnaphthalinchlorür,

d. h. ein Naphthalinchlorür, worin 1H durch Cl und 1H durch Br sich ersetzt findet.

Uebrigens sind die angegebenen Fälle (vollständige Zersetzung, und wieder die vollständige Ersetzung) durchaus nicht die einzigen, die bei der Wirkung der sogenannten Haloide auf die organischen Körper vorkommen können. Häufig verbinden sich erstere geradezu mit dem unveränderten, zuweilen auch mit dem schon substituirten organischen Stoffe; hie und da wird auch nur ein Theil des ausgetretenen Wasserstoffs ersetzt, ein anderer Theil bleibt unersetzt. Gewisse, mit Cl verbundene Kohlenwasserstoffe geben bei der Destillation für sich oder mit Kalk Salzsäure her, halten aber etwas Cl mit einem H-ärmeren Kohlenwasserstoff zurück; z. B. ($C^4 H^4 Cl^2$) gibt auf diese Art Cl H und $C^4 H^3 Cl$; es findet hier eine Art von Substitution des Kohlenwasserstoffs auf einem Umwege statt. Sehr auffallend sind oft die Verschiedenheiten in der Wirkung des Haloids, je nach der Art, in welcher man es in Anwendung bringt, ob man es z. B. im Sonnenlicht oder in der Dunkelheit, schnell oder langsam, in geringer oder grosser Menge u. s. w. einwirken lässt; — bei Anwendung von Hitze oder Sonnenlicht werden stärkere Chlorungen erreicht, im Falle solche möglich sind. — Regnault fand, dass in den Chlorungsprodukten (Chlorsubstituten) das specifische Gewicht und der Siedpunkt sich um so mehr erhöhen, je mehr H-Atome aus- und Chloratome eintreten. — Es ist schon früher davon die Rede gewesen, dass merkwürdigerweise die Substitutionsprodukte den Charakter des ursprünglichen Körpers oft ziemlich getreu beibehalten; dieses beschränkt sich hie und da nicht bloss auf ihre wesentlichsten chemischen Verhältnisse, sondern sogar auch auf Krystallform und ähnliche physikalische Merkmale. Je weniger ausgedehnt die Substitution Statt gefunden, um so analoger ist übrigens (wie natürlich) das Substitutionsprodukt der ursprünglichen Verbindung. Doch wies Malaguti nach, dass in manchen Fällen bei vollständiger Elimination der H-Atome und deren Ersatz durch Cl-Aequivalente die Analogien in den Eigenschaften so vermindert werden, dass sie fast nicht mehr zu bemerken sind. — Das Brom wirkt gewöhnlich etwas schwächer als das Chlor auf die Wasserstoffatome ein, aber seine Reactionen sind gewöhnlich schärfer (es findet gleichzeitig nicht so leicht eine Erzeugung

verschiedener Substitutionsgrade statt) und die gebromten organischen Körper sind viel häufiger deutlich krystallisirbar als die gechlorten. Das Jod wirkt weitaus am schwächsten, in manchen Fällen gar nicht substituirend ein; auch sind seine Verbindungen mit organischen Körpern meist sehr wenig beständig.

In einigen Fällen ist es schon gelungen, das eingetretene Chlor wieder rückwärts durch H zu ersetzen, und so die ursprüngliche Materie völlig wieder herzustellen: so kann man aus Chloressigsäure wieder Essigsäure erhalten durch Behandlung mit Kaliumamalgam, wobei sich dann unter Wasserzersetzung essigsaures Kali und Chlorkalium erzeugen. Auch mit Hülfe von Zink und dem electrischen Strom sind solche Entchlorungen schon mehrfach gelungen. Melsens hat $C^2 Cl^4$ durch die Mittelglieder $C^2 H Cl^3$ in Sumpfgas $C^2 H^4$ übergeführt.

$$C^2 H^2 Cl^2$$
$$C^2 H^3 Cl$$

Dass Berzelius diese Substitutionsansichten wesentlich anders deutet, die substituirten Körper meist als Paarungen von organischen Oxyden mit Chlorverbindungen betrachtet u. s. w., wurde ebenfalls schon bei der Lehre von der Konstitution der organischen Substanzen besprochen; es ist für den jetzigen Augenblick vielleicht unmöglich, in diesem Streite ein ganz sicheres Urtheil abzugeben, doch muss jedenfalls zugestanden werden, dass die Anschauungsweise der sogenannten Substitutionstheoretiker (wozu besonders französische Chemiker gehören) sich durch grosse Einfachheit empfiehlt, und überdiess die Existenz vieler noch nicht dargestellter Körper im Voraus schon hat ahnen lassen und noch weiter vorauszusehen gestattet.

Sehr eigenthümliche Chlorungen hat Cahours durch Anwendung des Phosphorsuperchlorids ($Cl^5 Ph$) auf viele organische Körper hervorgebracht. Es scheint übrigens nur auf O-haltige Substanzen einzuwirken, nicht auf Kohlenwasserstoffe. Am einfachsten sind seine Wirkungen auf flüchtige O-haltige Materien; es entzieht nämlich denselben immer 2 Atom O, mit denen es sich unter Abgabe von 2 Cl zu Phosphoroxychlorid ($Ph\,Cl^3 O^2$) verbindet. Die eliminirten O-Atome des organischen Körpers werden in einigen Fällen nicht ersetzt, in anderen treten gerade die 2 abgegebenen Cl-Atome dafür in die Verbindung ein. So wird z. B. aus

Bittermandelöl durch $Ph\,Cl^5$: Chlorobenzol und Phosphoroxychlorid gebildet

$$C^{14} H^6 O^2 + Ph\,Cl^5 = C^{14} H^6 Cl^2 + Ph\,Cl^3 O^2.$$

Bei den Alkoholen und verschiedenen Säuren ist die Einwirkung ähnlich, aber doch nicht ganz übereinstimmend; so wird z. B. aus

Benzoesäure durch $Ph\,Cl^5$: Benzoylchlorür, Salzsäure und Phosphoroxychlorid

$$C^{14} H^6 O^4 + Ph\,Cl^5 = C^{14} H^5 Cl\,O^2 + Cl\,H + Ph\,Cl^3 O^2.$$

V. Die organischen Körper im Verhältniss zu den Mineralsäuren.

Es sind hier folgende Hauptfälle zu unterscheiden: α) es wird die organische Substanz durch die Säure vollständig zerstört. β) Die Mineralsäure verbindet sich mit dem organischen Körper zu einer Art von Salz. γ) Sie vereinigt sich mit dem organischen Stoff zu einer gepaarten Säure. δ) Sie oxydirt den organischen Körper, ohne ihn zu einem unorganischen zu machen, ohne ihn zu zerstören. ε) Sie wirkt auf die organische Materie als sogenannte Contactsubstanz oder Gährungserreger.

Wir wollen nun die wichtigsten Mineralsäuren in ihren Hauptzügen nach Anleitung der eben gegebenen Skizze durchgehen:

1. Schwefelsäure.

Im concentrirtesten Zustande zerstört sie manche organische Stoffe vollständig, und lässt sehr kohlenstoffreiche, dunkelgefärbte Materien entstehen, indem sie den Wasserstoff und Sauerstoff jener Verbindungen zu Wasser sich vereinigen lässt, und damit sich verbindet. Man sagt hier, sie wirke durch ihre prädisponirende Verwandtschaft zum Wasser verkohlend: doch ist die zurückbleibende schwarze Materie nie reiner Kohlenstoff, sondern eher eine Art von Humus. Man bedient sich dieser zerstörenden Wirkung des Vitriolöls wieder in der gerichtlichen Chemie, um z. B. Metallgifte im Mageninhalte oder in den thierischen Geweben nachweisbar zu machen. Häufig wird dabei auch die Schwefelsäure zersetzt, besonders beim Erhitzen, indem sich schweflige Säure entwickelt und der so aus der SO^3 entbundene O oxydirend auf die organische Substanz einwirkt.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Basen haben meist die gewöhnlichen Eigenschaften schwefelsaurer Salze; von ihnen werden im speciellen Theile mehrere einzeln beschrieben werden. — Rücksichtlich der Bildung von gepaarten Säuren ist die Schwefelsäure wohl diejenige, welche am häufigsten zur Entstehung dieser interessanten Körper Veranlassung gibt; sie verbindet sich mit den meisten organischen Körpern so, dass diese als ihre Paarlinge erscheinen können; doch wird häufig dabei der organische Körper zuerst etwas verändert, z. B. ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff, und tritt erst dann mit der Schwefelsäure in Verbindung, wozu oft längeres Zusammenseyn nothwendig ist. Die gepaarte Schwefelsäure wird von der überschüssigen freien $\dddot{S}$ dadurch befreit, dass man sie mit Wasser verdünnt, und letztere mit einer Basis sättigt (z. B. $\ddot{C}\,Ba\,O$), welche mit der freien Schwefelsäure ein unlösliches, mit der gepaarten Säure ein lösliches Salz bildet. Das Sättigungsvermögen der gepaarten Schwefelsäuren ist in den verschiedenen Fällen ein ziemlich verschiedenes. Häufig scheint in den gepaarten Schwefelsäuren auch Unterschwefelsäure enthalten zu seyn, in welchem Falle diese Säure durch Aufnahme des Paarlings eine im freien Zustande ihr gänzlich mangelnde Beständigkeit erhält. Beispiele sind

die Aethylunterschwefelsäure $C^4 H^5 + S^2 O^5 + HO$
Phenylunterschwefelsäure $C^{12} H^5 + S^2 O^5 + HO$
Naphtalinunterschwefelsäure $C^{20} H^7 + S^2 O^5 + HO$.

Kolbe vermuthet in mehreren gepaarten Schwefelsäuren eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit der organischen Substanz, in welcher 1 H durch SO^2 vertreten wäre, so erhielte

die Essigschwefelsäure folgende Formel: $\left(C^4 \underset{SO^2}{H^2} O^3 + HO\right) + SO^3 HO$

die Benzoesäureschwefelsäure „ „ $\left(C^{14} \underset{SO^2}{H^4} O^3 + HO\right) + SO^3 HO$.

Es lässt sich nichts a priori gegen diese Annahme einwenden, da schweflige Säure so gut als NO^4 Wasserstoffatome ersetzen könnte; doch könnte man immer auch diese Säuren als Verbindungen von $S^2 O^5$ mit der um 1 H-Atom beraubten organischen Säure betrachten; beide Annahmen erklären gleich gut, warum die

letzteren Säuren 2 Atome Basis sättigen. In manchen Fällen wirkt die Schwefelsäure als sogenannte katalytische Substanz, z. B. in ihrem Zusammentreffen mit Holzfaser und Amylum, woraus sie unter geeigneten Umständen merkwürdiger weise den wasserreicheren Traubenzucker erzeugt, nach einigen bei der Aetherbildung. Zuweilen ruft sie durch ihre Gegenwart auch isomere Umwandlungen hervor, z. B. im Terpentinöl und Citronenöl. — In der Technik organischer Körper hat sie eine grosse Wichtigkeit; wir erinnern hier nur an ihre Anwendung zur Auflösung des Indigo's, zur Aethergewinnung u. s. w.

2. Die Salpetersäure.

Nur wenige organische Körper scheinen von derselben gar nicht verändert zu werden; dagegen werden sehr viele von ihr, besonders wenn sie concentrirt und in der Wärme angewandt wird, völlig zerstört unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und Stickoxyd. Bei complicirten organischen Substanzen treten oft eine ganze Reihe organischer Zersetzungsprodukte auf, bis zuletzt Körper erscheinen, die sie nicht mehr zersetzt. So lassen sich eine Menge von organischen Säuren erzeugen, die wir sonst entweder gar nicht darstellen können (Schleimsäure, Kamphersäure, Zuckersäure) oder nur aus anderen organischen Stoffen erhalten, so kann aus Fetten Bernsteinsäure, Korksäure, aus sehr vielen Substanzen (besonders aus Kohlenhydraten) Kleesäure künstlich gebildet werden. Bei der Destillation der meisten organischen Stoffe, auch stickstofffreier, mit Salpetersäure scheint Blausäure zu entstehen (natürlich als Nebenprodukt). — Ihre Salze mit organischen Basen haben die Eigenschaften der salpetersauren Salze, die aus der unorganischen Chemie bekannt sind. — Hie und da bewirkt die Salpetersäure reine Oxydation (ohne Substitution und ohne Elimination von H); so erzeugt sie aus Bittermandelöl durch einfache Abgabe von O an dasselbe Benzoesäure, aus Indigo $C^{16}H^5NO^2$ das Isatin $C^{16}H^5NO^4$; in anderen Fällen verbrennt sie einen Theil des H der organischen Materie zu HO, ohne Ersatz desselben: so wird aus Aethylalkohol $C^4H^6O^2$ gerade auf Aldehyd $C^4H^4O^2$, die zwei ausgetretenen H-Atome bilden HO. — Bei weitem am interessantesten sind aber diejenigen Fälle, in welchen die NO^5 aus organischen Materien 1 oder mehrere H-Atome in der Art der Salzbildner eliminirt, und dafür NO^4 in sie überträgt; 1H entspricht dann einem Aequivalent NO^4, und es werden derartig substituirte Körper Nitrokörper genannt

$$\text{Phenylsäure} = C^{12}H^6O^2$$
$$\text{Trinitrophenylsäure} = C^{12}H^3O^2 \atop \quad {}_3NO^4$$
$$\text{Anilin} \quad C^{12}H^7N$$
$$\text{Nitranilin} \quad C^{12}H^6N. \atop \quad NO^4$$

Berzelius verwirft die Möglichkeit einer solchen Substitution, weil man sich nicht denken könne, dass 5 Atome $(N + {}_4O)$ den gleichen Raum, dieselbe Stelle und Rolle in einer Verbindung behaupten können, wie z. B. 1 H, 1 Atom Chlor u. s. w., doch sprechen eben einmal zahlreiche Thatsachen durchaus für diese Möglichkeit, ohne deren Annahme die Deutung der Nitrokörper oft eine höchst gezwungene und verwickelte wird. Namentlich in der Klasse der Kohlenwasserstoffe

und ätherischen Oele, dann bei vielen aus letzteren entstehenden flüchtigen Säuren sind die Nitrosubstitutionen äusserst häufig. Es kommen auch Substitutionen von NO^4 und einem Haloid gleichzeitig in einer und derselben Substanz vor, z. B. im Nitrodibromanilin $C^{12} H^4 N$, wo also 2 H durch 2 Br, und 1 H durch NO^4
Br^2
NO^4
sich ersetzt findet. Besondere Aufmerksamkeit haben in den letzten Jahren einige Nitrokörper aus der Reihe der Kohlenhydrate auf sich gezogen; wir erinnern an die Schiessbaumwolle und das Collodium (s. später). In den Nitrokörpern ist offenbar der N auf eine ganz eigenthümliche Weise enthalten, wodurch sie sich von anderen organischen Körpern, welche auch N-haltig sind, auffallend unterscheiden. Sie detoniren meist beim Erhitzen, oft schon auf den Schlag, und entwickeln beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein rothe Dämpfe. Wenn die Nitrokörper Säuren sind, sind sie meist gelb gefärbt, und bilden dann mit den Alkalien ebenfalls gelbe Salze. Für die Erzeugung künstlicher organischer Salzbasen ist die Klasse der Nitrokörper, wie wir bei den Alkaloiden sehen werden, von hoher Wichtigkeit geworden. Ueber die Analyse der Nitrokörper wurde oben bei der N-Bestimmung das Nöthige erwähnt. — Die Fälle, wo Salpetersäure als reine Contactsubstanz auftritt, sowie diejenigen, wo sie zu ächten Paarungen (ohne Veränderung der Zusammensetzung der Copula) Veranlassung gibt, sind wohl desshalb so selten, weil sie so ausserordentlich geneigt ist, Sauerstoff abzugeben, und so ächt chemische Verwandtschaften wirken zu lassen.

Die Wirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat auf organische Körper unterscheidet sich in der Beziehung nicht von der der Salpetersäure allein, als auch hier wie dort für je 1 Aequivalent H, welches austritt, 1 Aequivalent NO^4 eintritt, oder was dasselbe besagt, dass für je ein Aequivalent $NO^5 + HO$, welches eintritt, 2 Aequivalente HO austreten; aber gewöhnlich ist die Zahl der durch NO^4-Aequivalente ersetzten H-Atome grösser (wenn möglich) bei Anwendung jenes Gemisches als bei der $NO^5 HO$ allein, weil die Schwefelsäure das entstehende Wasser aufnimmt, und so die Salpetersäure immer concentrirt bleibt.

Es ist eine vielfach erwiesene Thatsache, dass der allgemeine chemische Charakter einer Substanz sich durch die Nitrosubstitution nicht ändert; die Basen behalten basische Eigenschaften, ein indifferenter Körper wird dadurch zu keiner Säure, die Säuren behalten ihr Sättigungsvermögen. Dagegen zeigt sich doch die Veränderung, dass die basischen Eigenschaften in der Base um so mehr abnehmen, je mehr H-Atome in ihr durch NO^4-Aequivalente ersetzt werden (gerade dasselbe hat auch bei den Substitutionen durch Haloide Statt). Auch treibt die Nitrosäure diejenige Säure aus, aus welcher sie entstanden ist.

3. Phosphorsäure und Arsensäure.

Sie sind in ihrer Einwirkung auf organische Substanzen noch wenig studirt, doch sind verschiedene gepaarte Säuren, dann Salze u. s. w. von ihnen bekannt. Wasserfreie PO^5 dient zuweilen mit Vortheil dazu, aus gewissen organischen Stoffen Wasser und damit flüchtige kohlenstoffreichere Verbindungen entstehen zu lassen. Viele organische Körper, besonders O-haltige flüchtige Oele, liefern bei der Destillation über PO_5 Kohlenwasserstoffe (Dumas und Péligot).

4. Salzsäure.

Sie wirkt in einigen Beziehungen der Schwefelsäure ähnlich, färbt zuweilen die organischen Materien ebenfalls schwarz (Erzeugung von Humus), wenn sie concentrirt und in der Hitze darauf einwirkt (so die Reich'sche Zuckerprobe). Mit mehreren Kohlenwasserstoffen liefert sie Verbindungen, welche man zur Feststellung von deren absoluter Formel benützt hat (z. B. Terpentinöl). Von ihr sind keine gepaarten Verbindungen bekannt, etwa mit Ausnahme der noch etwas hypothetischen Chlorpepsinwasserstoffsäure im Magensaft.

Die Einwirkungen dieser und eine Reihe anderer Säuren, wie Chromsäure, dann der Superoxyde u. s. w. werden erst bei der Einzelbeschreibung der organischen Körper näher und in Beispielen zu erörtern seyn.

VI. Die organischen Körper und die Alkalien.

Es sind hier zu den Alkalien auch die alkalischen Erden zu rechnen, dagegen spielt das Ammoniak in vielen Beziehungen eine ganz eigenthümliche und höchst wichtige Rolle, die im speciellen Theil bei den Amiden und sogenannten Alkaloiden besprochen werden wird. Die fixen Alkalien verbinden sich mit den sauren organischen Stoffen geradezu zu Salzen ähnlicher Art, wie mit den unorganischen Säuren. Selten kommt es vor, dass die starke Salzbasis als Contactsubstanz wirkt, wie z. B. bei der polymeren Umwandlung des rohen Bittermandelöls in das krystallinische Benzoin. Ferner veranlassen sie, besonders in der Hitze, manche nicht saure organische Körper sich in saure umzuwandeln, und tragen so zur Erzeugung sehr vieler organischen Säuren bei. Der hinzutretende Sauerstoff kann hierbei aus der Luft, oder aber und hauptsächlich aus dem Hydratwasser jener Basen hergenommen werden; in letzterem Falle wird dann entweder auch der Wasserstoff dieses Wassers in die organische Verbindung aufgenommen, oder er entwickelt sich gasförmig. Auf letztgenannte Art sind besonders aus ätherischen Oelen, den Aldehyden und Alkoholen verschiedene Säuren erhalten worden, indem man diese Materien in schmelzendes Kalihydrat oder in ein erhitztes Gemenge von Kali und Kalk *(chaux potassée)* eintrug. Am besten gelingt diese Oxydation durch Alkali, wenn die Erhitzung dabei nicht zur Rothglühhitze kommt, und das Alkali in keinem Ueberschuss vorhanden ist; sonst erzeugen sich aus den eben gebildeten Säuren neue Zersetzungsprodukte. Sehr viele organische Stoffe liefern bei diesem Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat Wasserstoff und Kleesäure (so Holz, Zucker und Stärkmehl).

Sehr oft bedient man sich der kaustischen Alkalien zur Zersetzung von organisch-sauren Salzen mit organischen Basen, z. B. der zusammengesetzten Aetherarten und der verseifbaren Fette. Bei der trockenen Destillation wird häufig eine fixe starke Basis zugesetzt, um gewisse flüchtige Zersetzungsprodukte in reichlichem Maasse entstehen zu lassen. So gewinnt man aus einer Reihe von organischen Säuren durch Destillation mit kaustischem Kalk flüchtige Produkte, welche sich von der angewandten Säure nur durch ein Minus von Kohlensäure unterscheiden, die an CaO gebunden zurückbleibt (die Acetone, und manche Kohlenwasserstoffe wie Cumen, Cinnamen).

Bei den stickstoffhaltigen organischen Körpern wird durch Erhitzen mit Alkalihydrat im Ueberschuss aller Stickstoff in der Form von Ammoniak entwickelt,

worauf die oben beschriebene Varrentrapp-Will'sche Methode der Stickstoffbestimmung beruht. Viele stickstoffhaltige Materien geben, mit Alkali erhitzt, Cyanalkalimetall, indem sich der Kohlenstoff (C^2) mit 1 Atom Stickstoff verbindet; dieses geschieht, wenn das Alkali nicht im Ueberschuss vorhanden ist, sonst zersetzt das mit dem Alkali fast immer verbundene Hydratwasser später das Cyan wieder in kohlensaures Ammoniak. Beim Glühen mit kohlensaurem Alkali bildet sich vorzugsweise Cyanmetall.

VII. Reduction organischer Körper.

Im Allgemeinen sind die Fälle wenig zahlreich, in denen bis jetzt eine förmliche Entsauerstoffung, Entchlorung u. s. w. von organischen Oxyden, Chlorüren u. a. m. möglich geworden ist. Darauf beruht unsere grosse Unsicherheit in der Lehre von den organischen Radikalen, weil bis jetzt nur wenige derselben (Cyan, Kakodyl und einige Alkoholradikale) für sich, im unverbundenen Zustande gewonnen werden konnten. Meistens geht mit der Wegnahme des Sauerstoffs u. s. w. auch eine Zersetzung im Radikal selbst vor sich, und es ist hier vielleicht ein ähnlicher Fall wie bei manchen unorganischen und sehr vielen organischen Säuren, die ohne Wasser oder Basis (als Säuren) nicht gekannt sind.

Dagegen ist es zuweilen schon gelungen, höhere organische Oxyde in niederere umzuwandeln. Die reducirenden Agentien, deren man sich dazu bedient, sind theils Metalle mit grosser Verwandtschaft zum Sauerstoff, so Kalium, Kaliumamalgam, theils Wasserstoffverbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, theils Mischungen von Alkali und Eisenoxydulsalzen (z. B. in der Indigofärberei).

Auch manche Gährungsprocesse scheinen energisch reducirend zu wirken. Will man die blosse Substitution von Sauerstoff oder ähnlichen Körpern (Chlor etc.) durch Wasserstoff eine Reduction nennen, so existiren auch hiefür einige wenige Beispiele. In diesen Fällen wurde auch schon von der Electricität Nutzen gezogen (z. B. bei der Entchlorung mit Zink). — In dem pflanzlichen Lebensprocess treten wohl grossartige Reductionsvorgänge auf, von denen wir aber durchaus nichts Sicheres wissen, als dass die ganze Erzeugung des organischen Materials auf der Reduction unorganischer Oxyde (des Wassers oder der Kohlensäure) beruht, dass daraus wohl zunächst die sauerstoffreichsten und später die sauerstoffärmeren organischen Körper gebildet werden mögen. Auch in den Lebensvorgängen der Thiere haben wir einigen Grund, hie und da reducirende Wirkungen zu vermuthen (so vielleicht die Fettbildung aus Zucker), doch ist im Thierorganismus unzweifelhaft die Zersetzung des Materials durch Oxydation bei weitem überwiegend.

Allgemeine physikalische Eigenschaften der organischen Körper.

Nur sehr wenige organische Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, z. B. das ölbildende Gas (C^4H^4), das Propylen (C^6H^6), der Holzgeistäther und das Methylamin. Kein einziger ist ein permanentes Gas. Viele sind tropfbar flüssig, die meisten fest. Sehr viele sind krystallisirbar (Unterschied von den organisirten Körpern, die als solche nie krystallisirt sind).

Ihr specifisches Gewicht liegt, wenn sie tropfbar flüssig oder fest

sind, zwischen 0,62 und 2,23. Die blossen Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen die leichtesten organischen Körper, durch Sauerstoff und die Haloide nehmen sie am meisten an Gewicht zu. Durch Division des Atomgewichts eines Körpers durch sein specifisches Gewicht erhält man (wie schon in der unorganischen Chemie gelehrt wird) sein Atomvolumen. Ueber dieses sind rücksichtlich der organischen Flüssigkeiten neuester Zeit von Kopp, Schröder, Löwig u. A. viele scharfsinnige Theorien aufgestellt worden, doch ist die wichtigste Aufgabe, nämlich die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht und der Zusammensetzung eines Körpers so zu ermitteln, dass ersteres aus letzterer sicher berechnet werden könnte, noch nicht so gelöst, dass hier specieller von diesen Theorien zu sprechen wäre.

Schon mehr thatsächliches, und zuweilen ein ganz überraschendes Ergebniss ist durch die Bemühungen erreicht worden, den Zusammenhang zwischen dem Siedpunct und der Zusammensetzung organischer Verbindungen zu erforschen. Im Allgemeinen haben die wasserstoffreichsten Verbindungen den niedersten Siedpunct, während alle anderen Elemente (ausser H) den Siedpunct in einer Verbindung erhöhen. Es sind in dieser Beziehung schon mehrere specielle Gesetze ermittelt: z. B. wird in Kohlenwasserstoffen durch jedes fernere Atom Kohlenstoff, das in die Verbindung eintritt, der Siedpunct um 35^0 erhöht, durch jedes eintretende Aequivalent Wasserstoff um 15^0 herabgedrückt. Ferner liegt der Siedpunct einer Säure 63^0 höher, als der ihrer Verbindung mit Holzgeistäther, und 44^0 höher als der ihrer Aethyloxydverbindung. Man kann also aus dem Siedpunct der Säure oder eines ihrer Aether im Voraus den Siedpunct eines ihrer anderen Aether bestimmen. Doch sind alle diese höchst merkwürdigen Ergebnisse erst in neuester Zeit gewonnen worden, und die bis jetzt aufgestellten Gesetze harren noch grösstentheils der völligen Bestätigung durch recht vielfache und genaue Siedpunctsbestimmungen. Es ist aber durch diese Versuche eine neue Bahn in der Chemie gebrochen, nämlich die der genauesten und vielseitigeren Beachtung der physikalischen Verhältnisse an den chemischen Stoffen, und das hohe Ziel wenigstens angestrebt, die physikalischen Eigenschaften einstens zur Kontrolirung der chemischen Forschungen, und umgekehrt die chemischen Eigenschaften zur Prüfung physikalischer Versuche mit Vortheil verwenden zu können.

Ueber die Farben und sonstigen Verhältnisse der organischen Körper zum Licht lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen (doch haben die Untersuchungen über das Verhalten verschiedener organischer Körper, z. B. der Zuckerarten, des Dextrins, der Alkaloide, der Säuren aus der Traubensäure, der ätherischen Oele zum polarisirten Lichte schon zu merkwürdigen und aufmunternden Ergebnissen geführt); eben so wenig über ihre elektrischen Eigenschaften; der elektrische Strom bewirkt übrigens Zersetzungen der organischen Materien, die oft von hohem Interesse sind, so bei der Baldriansäure, Essigsäure u. s. w. — Die Fälle des Isomorphismus scheinen bei organischen Körpern, wenn auch nicht so häufig wie in der unorganischen Chemie, doch eben nicht selten zu seyn; besonderes Interesse gewähren sie, wenn sie zwischen den ursprünglichen Körpern und ihren Substituten auftreten.

Die sogenannten isomeren Zustände bei organischen Stoffen.

Bekanntlich versteht man im Allgemeinen unter Isomerie zweier oder mehrerer Verbindungen eine *Verschiedenheit* derselben in den *Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung*. In der unorganischen Chemie sind schon zahlreiche Beispiele dieses auffallenden Verhaltens, welches zuerst lehrte, dass die Quantität allein zur Erklärung verschiedener Qualitäten (bei gleichen Bestandtheilen) nicht mehr ausreiche, bekannt geworden, doch sind dieselben bei den organischen Stoffen noch weit zahlreicher und merkwürdiger. Man unterscheidet übrigens in der Isomerie im weitesten Sinne drei wichtige Fälle: a) wenn in zwei Verbindungen von abweichenden Eigenschaften nicht nur die procentische Zusammensetzung dieselbe ist, sondern man auch alle Ursache hat, für dieselbe die *gleiche rationelle* Formel zu wählen, und *dieselben Atomzahlen* für die einzelnen Bestandtheile festzuhalten, so nennt man es *Isomerie im engeren Sinne*. Hierher gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit eine grosse Zahl von ätherischen Oelen, die nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt sind; die Schleimsäure und Paraschleimsäure, Weinsäure und Traubensäure, eine Reihe von sogenannten Kohlenhydraten u. s. w. Doch ist in allen diesen Fällen die Möglichkeit der Polymerie nicht zu widerlegen.

b) Zwei oder mehrere Verbindungen bestehen aus denselben Elementen, die unter einander in denselben Verhältnissen vereinigt sind, allein das ganze Atom der einen Verbindung ist ein *Vielfaches* von dem *Atom der anderen*, sogenannte *Polymerie*. Hierher gehören namentlich die Reihe der Kohlenwasserstoffe, die dem ölbildenden Gase polymer sind (C^4H^4 ist ölbildendes Gas: C^8H^8 ein Kohlenwasserstoff, den Faraday entdeckte, dann $C^{12}H^{12}$, $C^{16}H^{16}$ u. s. w.); ferner Holzgeistäther C^2H^3O und Weingeist $C^4H^6O^2$; Bittermandelöl und Benzoin u. s. w.

c) Zwei organische Verbindungen bestehen aus denselben Elementen, aber aus ganz *verschiedenen näheren Bestandtheilen*, so dass bloss ihr Procentgehalt an Elementen derselbe, aber ihre Konstitution eine völlig andere ist; sogenannte *Metamerie*.

Z. B. cyansaures Ammoniak und Harnstoff; essigsaurer Holzgeistäther ($C^4H^3O^3 + C^2H^3O$) und ameisensaurer Aethyläther ($C^2HO^3 + C^4H^5O$).

Essigsäure Holzgeistäther Ameisensäure Aether.

$$\begin{matrix} \left. \begin{matrix} C^2HO^3 \\ C^4H^5O \end{matrix} \right\} & \begin{matrix} C^4H^3O^3 \\ C^2H^3O \end{matrix} \\ \overline{C^6H^6O^4} = & \overline{C^6H^6O^4} \end{matrix}$$

Die Anzahl der Metamerien ist schon jetzt in der organischen Chemie bedeutend und vermehrt sich noch täglich, um so mehr, je complicirtere organische Verbindungen wir kennen lernen; so hat Hofmann schon *sechs* unter sich metamere Basen aufgefunden, die wir des grossen theoretischen Interesses wegen hier aufführen wollen, und er hat wahrscheinlich gemacht, dass z. B. für das Diamylanilin vielleicht 20 metamere Körper existiren.

1. Cumidin	$= N + H$	
	H	
	$C^{18}H^{11}$	
2. Methyloxylidin	$N + H$	
	$C^2 H^3$	
	$C^{16}H^9$	
3. Aethylotoluidin	$N + H$	
	$C^4 H^5$	Diese 6, nach Abstammung und Eigenschaft wesentlich verschiedenen organischen Basen, haben alle dieselbe empirische Formel: $C^{18}H^{13}N$.
	$C^{14}H^7$	
4. Propylanilin	$N + H$	
	$C^6 H^7$	
	$C^{12}H^5$	
5. Dimethylotoluidin	$N + C^2 H^3$	
	$C^2 H^3$	
	$C^{14}H^7$	
6. Methylaethylanilin	$N + C^2 H^3$	
	$C^4 H^5$	
	$C^{12}H^5$	

Es dienen diese Beispiele als der gewichtigste Beleg dafür, wie irrig die Schlüsse ausfallen können, wenn man in der Aufstellung einer Formel und Beurtheilung eines organischen Körpers sich bloss an die Elementaranalyse hält, und Atomgewicht oder Dampfdichte oder Zersetzungsart dabei gering erachtet.

Eintheilung der organischen Materien.

Man hat zur Abtheilung der organischen Körper theils das Prinzip der künstlichen, theils mehr das der sogenannten natürlichen Systeme verfolgt; d. h. man hat zuweilen aus Einer Haupteigenschaft (z. B. der Zahl der Kohlenstoffatome in den einzelnen Verbindungen) die Eintheilungsweise hergeleitet, theils aus der Vereinigung vieler wichtiger Kennzeichen natürliche Verwandtschaften erschlossen, und darnach chemische Familien gebildet. Wir befolgen im Nachstehenden die letztere Weise der Anordnung als die wenigstens für jetzt und für den Zweck dieses Lehrbuchs unstreitig weitaus praktischere.

Ende des allgemeinen Theils.

II. Specieller Theil.

I. Familie: indifferente Kohlenhydrate.

Allgemeiner Charakter: Stickstofffreie nicht flüchtige Körper, in welchen Sauerstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnisszahlen sich vorfinden, wie im Wasser, und welche indifferent sind:

1. Cellulose.
2. Amylum.
3. Zucker.
4. Gummi und Pflanzenschleim.

Die allgemeine Formel für diese Körper ist also $C^x + H^n + O^n$ (im Wasser 1 H auf 1 O angenommen); doch ist durchaus kein genügender Grund vorhanden, die beiden letztgenannten Elemente in ihnen als fertig gebildetes Wasser vorauszusetzen. — Die hierher gehörigen Körper sind neutral, d. h. sie tragen weder den ausgesprochenen Charakter einer Säure noch einer Base. (Uebrigens gibt es auch saure Kohlenhydrate, die aber schon wegen ihrer entschiedenen Säurenatur von dieser Familie unterschieden werden müssen, wenn man deren Rahmen nicht gar zu weit, und eben desshalb unbestimmt fassen will, ungeachtet bei manchen von ihnen, z. B. der Milchsäure, Essigsäure, eine vielfache, selbst genetische Beziehung zu den indifferenten Kohlenhydraten unverkennbar ist. Die neuesten Forschungen haben sogar auch einige indifferente Verbindungen von der Formel der Kohlenhydrate kennen gelehrt, welche ohne Zwang sich in die hier zu besprechende Familie nicht einrechnen lassen, weil sie in allen sonstigen Verhältnissen von den hierher zu rechnenden Körpern abweichen, z. B. das Furfurol).

Gerade wegen ihrer so geringen Verwandtschaft zu anderen Stoffen ist das Atomgewicht der meisten von ihnen nicht oder kaum mit völliger Sicherheit festzustellen; übrigens sind sie jedenfalls sehr complicirte Atomengruppirungen, daher die Möglichkeit und Wirklichkeit sehr zahlreicher, und je nach dem Impulse oder den Umständen sehr verschiedenartiger Umsetzungen und Spaltungen derselben. Der häufigste und merkwürdigste Anstoss zu ihren Metamorphosen wird wohl durch Körper aus der Familie der Proteïnstoffe gegeben, von welchen oft *minima* dazu hinreichen (Fermente).

Alle sind nicht flüchtig, hinterlassen wegen ihres Kohlenreichthums beim Erhitzen eine beträchtliche Menge Kohle, unter Verflüchtigung von Wasser und sauren empyreumatischen Stoffen (Unterschied von dem Kohlenhydrat Furfurol). — In ihren Löslichkeitsverhältnissen bieten sie die grösste Mannigfaltigkeit dar, von der kaum je ohne Umänderung löslichen Cellulose, bis zu den in Wasser

leicht löslichen Zuckerarten; für die löslichen Körper dieser Familie ist Wasser ein besseres Lösungsmittel als Alkohol. — Alle sind fest, und zwar entweder vollständig organisirt, oder krystallisirt, oder endlich amorph. In der Natur kommen die löslichen meist in wässeriger Lösung vor, und diese löslichen scheinen ohne Umänderung nicht der Organisation fähig, wie umgekehrt die organisirten wohl nicht ohne einige Umänderung gelöst werden können, und nie krystallisirbar sind.

Vielleicht existirt für alle hierher gehörigen Körper ein gemeinschaftlicher organischer Grundstoff, der nur durch sehr mannigfaltige Einwirkungen, vielleicht auch in verschiedenen Hydratzuständen, unter so mannigfachen Formen und Abänderungen, die oft kaum mehr chemisch scharf zu begrenzen sind, in die Erscheinung tritt. Ein solches primitives Kohlenhydrat ist zwar bis jetzt hypothetisch, doch spricht einigermassen die Erfahrung dafür, dass viele der hierher zu rechnenden Substanzen so leicht durch Kunst oder Natur in einander übergeführt werden, und dass wenigstens von vielen derselben ähnliche oder gleiche Zersetzungsweisen beim Einflusse gleicher Agentien wahrgenommen werden. Uebrigens sind in Betreff ihrer Umwandlung in einander die Kräfte der Natur, wie es scheint, unermesslich, die der Kunst noch sehr beschränkt; namentlich ist es hier, wie auch überall sonst in der belebten Natur, der Kunst noch nie gelungen, organisirtes Material (wenn auch nur in amorpher Form) darzustellen; aber selbst der krystallisirte Rohrzucker ist künstlich, aus anderen Kohlenhydraten, noch nie erhalten worden. Dagegen ist die Umänderung der meisten Kohlenhydrate in Krümmelzucker schon jetzt erreichbar gewesen.

Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure werden die Kohlenhydrate häufig, entweder in isomere Modificationen übergeführt, oder zur Aufnahme von Wasser disponirt; dagegen ist es nicht möglich, auf diese Art sie in H und O-ärmere Kohlenhydrate umzuwandeln, also Wasser aus ihnen auszuscheiden.

Man hat die Leichtigkeit, mit der die Kohlenhydrate durch die Natur oder zum Theil die Kunst in einander übergeführt werden können, auch aus ihrer Zusammensetzung erklärt, nach welcher sie allerdings entweder isomer oder als bloss durch ein Mehr oder Minder von Wasser von einander verschieden angesehen werden könnten. Doch ist es sehr zweifelhaft, ob in solchen Fällen die Elementaranalyse allein eine begründete Erklärung ergibt.

Das organische Endproduct der Oxydation aller Kohlenhydrate ist die Oxalsäure, einige liefern vorher Zuckersäure, andere die ihr isomere Schleimsäure. Doch lässt sich aus dieser Verschiedenheit der Zwischenprodukte keine gültige Gliederung dieser Familie herleiten, da sonst höchst verwandte Körper von einander gerissen werden müssten (so müsste der Milchzucker von den übrigen Zuckerarten, das Dextrin von den übrigen Gummiarten dann abgetrennt werden).

Besonders wichtige Beziehungen zeigt die vorliegende Familie:

1. Zu der Familie der Säuren, indem einige derselben die nämliche allgemeine Formel haben, andere oder auch dieselben Säuren sehr leicht und häufig aus den indifferenten Kohlenhydraten erhalten werden (z. B. Essigsäure, Milchsäure, Metacetonsäure, Schleimsäure, Glucinsäure). Auch gehen vielleicht die neutralen Kohlenhydrate im Vegetationsprocesse aus organischen Säuren hervor.

2. Zu der Familie der Humuskörper, indem diese künstlich und

natürlich (hier sehr allgemein) aus neutralen Kohlenhydraten entstehen können, und wenigstens nach einigen Annahmen aus den Humuskörpern durch die Pflanzen die Kohlenhydrate wieder erzeugt werden sollen. Vielleicht ist selbst noch in einigen Humusmaterien die allgemeine Formel der Kohlenhydrate beibehalten, und nur der Kohlenstoff-Gehalt sehr vermehrt (s. das Humin).

3. Zu den Pectinkörpern; höchst wahrscheinlich ist hier die physiologische Beziehung eine sehr wichtige (z. B. beim Reifen der Früchte), doch ist dieselbe so wenig als die Beziehung in der Zusammensetzung, trotz sehr zahlreicher Arbeiten, irgend sicher aufgeklärt.

4. Zu den Fetten: natürliche und künstliche Bildung derselben aus Kohlenhydraten. Ob auch umgekehrt?

5. Zu den Alkoholen: die wo nicht einzige, so doch ganz überwiegende Quelle für den Aethylalkohol ist der Zucker. Ebenso erhält man den Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) aus gegohrenen Flüssigkeiten als Nebenprodukt, und den Holzgeistalkohol durch trockene Destillation des Holzes.

Physiologisches:

A. Im Pflanzenreich.

Sie werden unzweifelhaft vorzugsweise (einzelne wie Rohrzucker ausschliesslich) von den Pflanzen erzeugt, und alle (selbst der Milchzucker) sind als Produkte und wieder als Materialien des pflanzlichen Lebens nachgewiesen oder vorauszusetzen. In den Vegetabilien bilden sie theils die organisirte theils die organisationsfähige Substanz, doch immer unter Beimischung von stickstoffhaltigen Körpern und Salzen. Indem die Cellulose alle Elementarorgane der Pflanzen zusammensetzt, bildet sie deren Gerippe, vermittelt sie deren Form. Andere Kohlenhydrate finden sich hauptsächlich innerhalb der Pflanzenzellen in verschiedenen Formen organisirter Ablagerungen (Stärkmehl) oder aber im gelösten Zustande im Zellsaft (Zucker, Dextrin) und sind dann entweder nach gehöriger Umwandlung oder unmittelbar zu den Zwecken der Vegetation verwendbar. Wieder andere (Gummi, Schleime) sind vielleicht als verbrauchte Stoffe, als Schlacken des pflanzlichen Lebens zu betrachten, oder aber sie haben eine lokale Bedeutung, indem sie durch ihre physikalische Eigenschaften für manche vegetabilische Processe förderlich sind. Keines der indifferenten Kohlenhydrate ist bis jetzt künstlich aus rein anorganischen Materien dargestellt worden; im Pflanzenleben aber entstehen sie unstreitig, wenigstens zuweilen, aus rein anorganischen Substanzen, in letzter Instanz aus Kohlensäure und Wasser; natürlich muss dabei unter irgend einer Form Sauerstoff abgeschieden werden.[1]) Das Wo und Wie dieses Reductionsvorgangs ist bis jetzt, trotz scharfsinniger Vermuthungen, noch ganz unbekannt. Liebig hält namentlich gewisse, allgemein verbreitete Pflanzensäuren für die Vorstufe in der vegetabilischen Erzeugung der neutralen Kohlenhydrate, indem in ihnen Sauerstoff durch Wasserstoff substituirt

---

[1]) Kohlensäure (CO^2) + Wasser HO. Die Kohlenhydrate aber sind $C + H + O$. Es muss also entweder aller Sauerstoff der Kohlensäure, oder ein Theil von diesem, und der Sauerstoff des Wassers entfernt werden, um ein sogenanntes Kohlenhydrat zu erzeugen.

werde. [1]) Mulder vermuthet, dass das erste Kohlenhydrat, welches schon in den Zellenreihen der Wurzelspitzen gebildet werde, Dextrin sey u. s. w. Nicht viel besser ausgemittelt ist die Art, wie die einzelnen dieser Stoffe in dem Pflanzenorganismus in einander übergeführt werden, doch liefern uns in dieser Hinsicht die Einwirkung der Diastase auf das Amylum und vielleicht die neuen Beobachtungen Mitscherlich's über ein Cellulroseferment wenigstens eine naheliegende Analogie (Fermentwirkung). In der Frage, wann und in welcher Reihefolge die organischen Materien der Pflanzen erzeugt werden, ist noch gar wenig entschieden, nur so viel ist gewiss, dass Kohlenhydrate und Proteïnkörper zu den allerersten Erzeugnissen und allerwichtigsten Stoffen des Pflanzenlebens gehören, weil sie auch in den allerjüngsten Zellen der Pflanzen immer vorkommen.

Man hat darüber gestritten, ob diese Kohlenhydrate von aussen der lebenden Pflanze zugeführt als Nahrungsstoffe für dieselbe dienen können. Obgleich Sauerstoff, Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und anorganische Basen als weitaus die wichtigsten und allgemeinsten Nährstoffe für die Vegetabilien erklärt werden müssen, so ist doch durch die Versuche von Saussure und Davy festgestellt, dass Vegetabilien in (mit Rücksicht auf die Endosmose) gehörig verdünnten Lösungen von Kohlenhydraten trefflich gedeihen; es ist ferner eben so sicher, dass manche Schmarotzerpflanzen durchaus nur von den durch die Mutterpflanze ausgearbeiteten, an Kohlenhydraten reichen Säften leben können, und endlich lehrt die tägliche Erfahrung, dass zeitweise Ablagerungen von Kohlenhydraten in der lebenden Pflanze zu gewissen anderen Zeiten, bei plötzlichem Bedarf schon ausgearbeiteter reichlicher Nahrung, verflüssigt und neu verwendet werden.

Ueber die nähere Art des Zersetzungsprocesses der Kohlenhydrate beim Pflanzenleben besitzen wir ebenfalls keine positiven Nachweisungen, obgleich eine Abnützung auch dieser Stoffe eben durch die Lebensvorgänge wohl nicht bezweifelt werden dürfte. Bei der ersten Ernährung des Keimpflänzchens scheint wenigstens ein Theil der Kohlenhydrate (oder Fette) ähnlich wie bei den Thieren verbrannt zu werden, während sonst zwischen den meisten Thieren und Pflanzen der Gegensatz Statt findet, dass nur in letzteren die flüssigen Kohlenhydrate zur Zellenbildung direct verwendet werden, in ersteren aber dieselben ganz umgewandelt oder zu CO^2 und Wasser verbrannt werden. — Ob und in wiefern die Kohlenhydrate sich bei der Erzeugung der Proteïnkörper in den Pflanzen betheiligen, darüber wissen wir ebenfalls gar Nichts, so nahe der Gedanke einer solchen Betheiligung zu liegen scheint. Dagegen mehrt sich die Zahl complicirter Pflanzenprodukte immer mehr, aus welchen durch blosse Spaltung neben anderen Substanzen Zucker dargestellt werden kann; es gehören hierher das Salicin, Phlorizin, ein Harz aus der Jalappenwurzel, das Amygdalin u. s. w. Vielleicht dass noch einmal auch die Proteïnkörper als gepaarte Kohlenhydrate erkannt werden, wodurch die ganze Lehre von der pflanzlichen und thierischen Ernährung und Stoffumsetzung in eine neue Phase eingeführt würde. Einige scheinbare Hindeutungen auf diese Zusammensetzung, aus chemischen Thatsachen abgeleitet, sollen weiter unten bemerklich gemacht werden.

---

[1]) S. Liebig's Thierchemie, 3te Aufl. S. 92.

B. Im Thierreich.

Der Milchzucker war bis auf Braconnot's neueste Entdeckung desselben in einigen Pflanzensamen das einzige Kohlenhydrat, das als ein ausschliessliches Produkt des Thierkörpers angesehen werden konnte. Noch vor wenigen Jahren glaubte man durch den allgemeinen Mangel der Cellulose bei den Thieren einen durchgreifenden chemischen Unterschied von den Pflanzen erkannt zu haben, als nachher bei den sogenannten Tunicaten, also unzweifelhaften Thieren, das schönste Cellulosegewebe aufgefunden wurde. Auch durch die Auffindung der amylumartigen Materie (Paraamylum) in den Euglenien ist eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den stickstofffreien Bestandtheilen der Pflanzen und niederen Thiergattungen entdeckt worden, so dass so wenig in der Chemie als in der Anatomie eine ganz scharfe Unterscheidung zwischen beiden Reichen lebender Wesen möglich scheint. Sonst aber kommt (mit Ausnahme gewisser Infusorien) Cellulose nicht bei Thieren vor, und Rohrzucker, ächtes Amylum und Pflanzenschleime sind bei letzteren noch nie angetroffen worden, ausser bei ihrer nachweisbaren Einführung von aussen. Anders gestaltet sich die Frage über das Vorkommen von Kohlenhydraten im Thierkörper in Betreff des Traubenzuckers; dieser wurde Anfangs nur bei gewissen krankhaften Zuständen, und nur in den Excreten aufgefunden; jetzt aber ist er als normaler Bestandtheil des Blutes und der Leber zu betrachten.

Dass die Thierorganismen die Fähigkeit haben, einige Kohlenhydrate in andere, z. B. gewisse unlösliche in lösliche, umzuwandeln, ist keinem Zweifel unterworfen; aber es ist für jetzt sehr schwer zu entscheiden, ob dem Thiere die Fähigkeit zugesprochen werden kann, Kohlenhydrate aus organischen Stoffen anderer chemischen Familien zu erzeugen. Woher die Cellulose der Ascidien stamme, ist bis jetzt noch nicht erwiesen. Bei dem Milchzucker lassen zwar die Versuche von Dumas keinen Zweifel darüber, dass dessen Menge in der Milch zu- oder abnehme mit der Vermehrung oder Verminderung der Zufuhr von Kohlenhydraten in der Nahrung; doch hat Bensch auch bei Hündinnen, die längere Zeit mit Fleisch ausschliesslich gefüttert wurden, Milchzucker im Brustsekrete gefunden. Beim Harnzucker ist, wie wir später sehen werden, die Streitfrage, ob er auch aus Proteïnstoffen erzeugt werden könne, noch schwebend. Der Ursprung des Zuckers in der Leber ist durchaus räthselhaft, wenn man die Bernard'schen Versuche erwägt, nach welchen bei exclusiver Fleischkost oder gar bei längerem völligen Fasten Zucker in dieser Drüse deutlich erkannt wurde. Bernard hält ihn für ein Erzeugniss der Leber selbst; wenn die beiden Vagus-Nerven durchschnitten wurden, fand sich nach ihm in der Leber kein Zucker mehr vor. So lange übrigens nicht einmal die Entstehung dieser Körper im Pflanzenreich, worin sie täglich in so überwiegender Menge und viel grösserer Einfachheit in die Erscheinung tritt, irgend thatsächlich erforscht ist, ist eine sichere Aufklärung über die angeregte Frage für die Thiere nicht zu hoffen. Uebrigens erscheint dieses Auftreten von Zucker in der Leber weniger auffallend, wenn man erwägt, dass bei der Milchsecretion ganz normal Milchzucker auftritt, und dass in der neuesten Zeit auch in den Fleischflüssigkeiten ein zuckerähnliches Kohlenhydrat (Inosit) nachgewiesen worden ist.

In Betreff ihrer **Bedeutung** für die thierische Oekonomie sind über die Kohlenhydrate besonders durch **Liebig's** physiologische Arbeiten zwei Lehren von grosser Wichtigkeit aufgestellt worden. Man hat sie nämlich erstens, neben anderen stickstofffreien Substanzen, für die hauptsächlichsten Respirationsmittel, und zweitens für dasjenige Material erklärt, das zur Fettbildung im Thierkörper wesentlich beitrage.

Man versteht unter **Respirationsmitteln**, nach Liebig's Vorgang, solche bisher zu den Nährstoffen gezählte Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten und vermöge ihrer Zusammensetzung verbrennbar erscheinen müssen; welche ferner im Thierorganismus nachweisbar entweder etwas verändert oder unverändert in die allgemeine Säftemasse aufgenommen werden, hier aber unter normalen Verhältnissen entweder ganz verschwinden (so dass sie in den Excreten nicht mehr nachzuweisen sind) oder höchstens unter der Form von Fett an gewissen Orten abgelagert werden. Da sie alle stickstofffrei sind, so lässt sich kein bestimmter Beitrag von ihrer Seite zur Bildung der thierischen Gewebe erwarten, ausser bei den Thieren mit Cellulosemantel, oder bei der bis jetzt nicht zu beweisenden oben berührten Annahme, dass sie mit noch völlig unbekannten stickstoffreichen Körpern zusammen Proteïn erzeugen. Da ihr Kohlenstoff nur in der Form von Kohlensäure, ihr Wasserstoff nur als Wasser wieder aus dem Körper entfernt zu werden scheinen, so könnte das Ergebniss dieser Oxydation die Erzeugung (wenigstens eines Theils) der animalischen Wärme seyn, und es wäre damit ihre Hauptbestimmung für den Thierkörper dahin zu deuten, dass sie mit dem eingeathmeten Sauerstoff, sey es durch directe Oxydation, oder durch Substitution ihres Wasserstoffs durch jenes Element sich verbinden, so nach Art der Elementaranalyse sich vollständig zersetzen, und dadurch die zur Erhaltung der thierischen Functionen nothwendige Wärme erzeugen. Am ausgeprägtesten wäre diese ihre Rolle bei den Pflanzenfressern und bei der Ernährung der jungen Säugethiere überhaupt (durch die Milch), obgleich sie auch bei den Fleischfressern (aber hier mehr nur in der Form von Fetten) in der Nahrung einen nicht unbeträchtlichen Theil ausmachen. Sie wären aber keine sogenannten plastischen Nahrungsmittel, d. h. sie wären nicht betheiligt am Aufbau und an der Reproduction der Gewebe, ausser indirect in der Art, dass sie den Verbrauch ächt thierischer Materialien für die Erzeugung der thierischen Wärme verhindern oder beschränken, und so gewissermassen vor der vorschnellen Abnützung dieser schwieriger zu erzeugenden, stickstoffigen Körper schützen könnten. Rücksichtlich des Beitrags zur Production der thierischen Wärme müssten nach dieser Theorie die Fette, Alkohole u. s. w. höher gestellt werden als die Kohlenhydrate, da in ersteren die Zahl der verbrennlichen Elemente überwiegend grösser wäre; doch dürfte man wohl kaum den Kohlenstoff in den Kohlenhydraten als das allein noch verbrennliche (wärmeerzeugende) Element erklären, da ja keineswegs behauptet werden kann, dass ihr Wasserstoff schon als vollständig oxydirt, als fertig gebildetes Wasser, vorauszusetzen sey.

So überraschende Erklärungen diese neue Lehre auf den ersten Anblick zu gewähren scheint, so stehen ihr doch unläugbar auch gewichtige Gegengründe gegenüber, welche dieselben wenigstens nur mit gewissen Einschränkungen als richtig erkennen lassen. Unter anderem sind im Blute unter gewöhnlichen

Umständen nur Spuren von indifferenten Kohlenhydraten nachzuweisen, während doch z. B. bei der Ernährung der Pflanzenfresser dasselbe in hohem Grade damit geschwängert sein müsste. Uebrigens wird diese Schwierigkeit auch von den anderen Theorien über ihre Bedeutung und Umwandlung nicht gelöst, und es könnte ja ihr Uebergang in das Blut unter der Form von Milchsäure erfolgt seyn. Dagegen wäre bei Annahme der oben entwickelten Theorie kaum zu erklären, wie Thiere bei sehr mangelhafter Ernährung oder selbst längerem Fasten oft so lange ihre Wärme ganz oder jedenfalls grösstentheils bewahren; die blosse Aufsaugung des im Körper abgelagerten Fettes könnte doch wohl kaum ein Aequivalent bieten für den bei manchen Pflanzenfressern enormen Ausfall an Zufuhr von Brennstoff bei fast aufgehobener Ernährung. Es darf nicht verkannt werden, dass auch andere Materien als Kohlenhydrate und Fette, z. B. auch Proteïnkörper im Organismus oxydirt werden und so ebenfalls einen Beitrag zur thierischen Wärmeerzeugung liefern. Man kann daher auch nicht aus der Menge der Kohlensäure, die wir in einer bestimmten Zeit ausathmen, die Menge N-freier organischer Nahrung bestimmen, deren wir zu unserer Ernährung bedürfen. — Gibt man aber die Lehre von den Respirationsmitteln ganz auf, so muss man auf jede nähere Bestimmung ihrer hauptsächlichen Bedeutung für den Thierkörper verzichten.

Unter gewissen Umständen scheinen manche lösliche Kohlenhydrate die Blutbahn ohne Zersetzung durchwandeln zu können, und erscheinen dann im Harn und anderen Excreten in ihrer unzersetzten Form; merkwürdig sind in dieser Hinsicht die neuen Versuche, wonach sie nur dann im Blute oder in den Organen verbrannt werden, wenn sie vom Darmkanal aus in die allgemeine Säftemasse gelangen, oder wenn sie zusammen mit Speichel oder Magensaft in das Blut eingespritzt werden.

Rücksichtlich der Brauchbarkeit der Kohlenhydrate, durch Reductionsprocesse oder durch Substitution von Wasserstoff an der Stelle eines Theils ihres Sauerstoffs, im Thier- (und Pflanzen-) körper zur Fettbildung verwendet zu werden, ist zwischen Liebig einerseits, Boussingault, Dumas und Payen auf der andern Seite ein längerer Streit geführt worden, als dessen Hauptergebniss die Bestätigung der Liebig'schen Ansicht, nämlich die Möglichkeit und Wirklichkeit dieser Fettbildung aus dem genannten Material betrachtet werden kann. Es sprechen hiefür die dem Landwirthe unzweifelhaften Mästungsmethoden mit Substanzen, in welchen nur kleine Mengen von Fett, aber Zucker oder Stärkmehl als Hauptbestandtheile anzunehmen sind: ferner die Wachsbildung bei Bienen, die man nur mit Zuckerlösung ernährte; endlich ist jetzt auch eine künstliche Bildung von Fett (Buttersäure) aus Zucker durch Pélouze und Gélis entdeckt worden. Daneben kann die letzterfolgte Annahme der obengenannten französischen Chemiker immerhin ihre Gültigkeit haben, dass kleine den Kohlenhydraten beigemengte Fettquantitäten wesentlich der ersteren Umwandlung in Fett unterstützen.

Die Art und Weise der Umwandlung der Kohlenhydrate bei der Verdauung ist besonders in Frankreich in den letzten Jahren vielfach zum Gegenstande des Versuchs gemacht worden. Es stehen sich rücksichtlich der Digestion des Stärkmehls die Versuche von Mialhe auf der einen, und die von Bernard, Lassaigne u. A. auf der entgegengesetzten Seite gegenüber. Nach Mialhe ist

für die Löslichmachung des Stärkmehls hauptsächlich ein Bestandtheil des Speichels (Diastase animale) das wirksame Prinzip, nach Anderen scheinen sehr viele thierische Stoffe, so der Schleim der Schleimhäute, aber nicht der Speichel, das Stärkmehl zu lösen, und umzuwandeln. Nach Jakubowitsch wird diese Umwandlung im Munde nur durch Mischung von Speichel mit dem Schleim des Mundes erreicht. Alte und stark inkrustirte Cellulose ist völlig unverdaulich; anders verhält es sich wohl mit der Zellsubstanz mancher ganz jungen Pflanzentheile. Ueber die Verdauung der Zuckerarten wird bei der Detailbeschreibung der Kohlenhydrate die Rede seyn. Vielleicht werden die in Wasser löslichen Kohlenhydrate geradezu, oder aber nachdem sie in Traubenzucker oder endlich in Milchsäure umgewandelt worden sind, aufgesaugt. — Sehr mannigfache Veränderungen erfahren die Kohlenhydrate bei der Zubereitung der sie enthaltenden Nahrungsmittel in der Kochkunst, beim Backen, Rösten u. s. w. Die wichtigsten Umänderungen erleidet hierbei das Amylum, indem es meist in Stärkegummi, theilweise in Zucker übergeführt wird (z. B. beim Brodbacken), oder wenigstens seine Umwandlung in lösliche Modifikationen durch die Magensäfte dabei vorbereitet wird. Andere dieser Zubereitungsweisen haben vorzugsweise den Zweck, gewisse Geschmacks- und Geruchsveränderungen herbeizuführen (so Caramelbereitung u. A.)

Einzelbeschreibung der neutralen Kohlenhydrate.

1ste Gattung: die Cellulose. $C^{24}H^{21}O^{21}$ nach Mulder, $C^{12}H^{10}O^{10}$ nach Payen und Mitscherlich. Synonyme: pflanzlicher Zellstoff, Holzfaser, Sclerogen, Xylon, Lignin, Fungin, Medullin.

Hauptcharakter: immer als Membran organisirt, wohl kaum ganz unverändert (ausser etwa durch ein eigenthümliches Ferment) in Lösung vorkommend; farblos, durchscheinend, unkrystallisirbar; spec. Gew. 1,52; in Wasser (auch in kochendem), in Alkohol, Aether, Oelen, verdünnten Säuren unlöslich und durch diese Agentien nicht verändert; in verdünnten Alkalien fast unlöslich. Bei gehöriger Vorbereitung durch Jod immer blau zu färben. (Nach der einen Ansicht ist die blaue Färbung durch Jod sogut eine Eigenschaft der reinen Cellulose als des Amylums; nach Anderen färbt sich die Cellulose damit blau, wenn sie vorher durch verschiedene Reagentien in eine stärkmehlartige Substanz übergeführt worden ist). In einigen Fällen ist es schon gelungen, Cellulose in starker Schwefelsäure aufzulösen, und durch Jodtinctur wieder blau niederzuschlagen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Krümmelzucker überführbar.

Auf ihrer Unlöslichkeit in den genannten Lösungsmitteln beruht ihre, übrigens oft sehr schwierige, Reindarstellung aus dem Pflanzengewebe, sowie ein grosser Theil ihrer Benützbarkeit zur technischen Anwendung. Sie leistet den atmosphärischen Einwirkungen im reinen Zustande bedeutenden Widerstand. Die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen sind äusserst mannigfaltig; in den niedersten Pflanzen ist die Zellmembran oft sehr weich und einer stärkeartigen Substanz ähnlich; dagegen sind in den Gespinnstpflanzen bekanntlich sehr cohärente Bastfasern. — Sie ist das allgemeine Material für die pflanzlichen Elementarorgane; der Einheit der Organisation (Zelle) entspricht die Einheit des Materials (Cellulose); keiner ent-

schiedenen Pflanze fehlt die Cellulose, indem sie überall die Zellhaut[1]) (und deren Entwicklungen, Gefässhaut u. s. w.) bildet. Der Nachweis dieser constanten Verbreitung ist erst in der neuesten Zeit (durch Hugo Mohl, Botanische Zeitung Juli 1847) allgemein geliefert worden. Früher nahm man, getäuscht durch eine grosse Menge von Substanzen, die sich theils auf der Innenfläche der Zellenmembran ablagern, theils dieselbe durchdringen, noch verschiedene andere Zellsubstanzen an (so Mulder die Holzsubstanzen u. A.); dagegen lassen sich diese infiltrirenden oder inkrustirenden Stoffe, die sehr verschiedener Natur seyn können, auf folgende Weise entfernen: bei den oberflächlich gelegenen Zellwänden (in der Cuticularschichte der Pflanzenepidermis, den Zellen des Korks, des Peridermes, u. s. w.) durch Kali, bei den Elementarorganen der inneren Pflanzengewebe (so in den inkrustirten Parenchymzellen älterer Theile, im Holze) durch Behandeln mit Salpetersäure. Nachdem diese Reagentien theils durch längere Maceration, theils beim Kochen, die übrigen Stoffe gelöst oder zerstört haben, bleibt reine Cellulose zurück, die durch Jodtinctur immer blau gefärbt wird. (Nach Mitscherlich aber ist in diesen Fällen aus Cellulose Stärke (Amylum) gebildet worden; aber auch bei dieser Deutung ist die Jodreaction unter diesen Umständen beweisend für das allgemeine Vorkommen der Cellulose). Nur in der Intercellularsubstanz der Hölzer und in der ächten Cuticula ist bis jetzt noch keine Cellulose nachgewiesen. — Häufig (aber durchaus nicht allgemein) gelingt auch die Jodfärbung im Pflanzengewebe, wenn dasselbe zuerst mit Jodtinctur, nachher mit ziemlich starker Schwefelsäure behandelt wird.

Der Grund der blauen Färbung durch Jod ist nicht sicher ermittelt; sie scheint manche Aehnlichkeit mit der eigenthümlichen Färbungsweise der Holzfaser durch andere Pigmente darzubieten, wohl aber keine völlige Analogie. Es wurde schon oben bemerkt, dass einige Chemiker die blaue Jodfärbung der mit

---

[1]) Mitscherlich hält auch den Kork für einen, und zwar nach der Cellulose für den wichtigsten Bestandtheil der Zellwand; er ist aber so schwer rein zu erhalten, dass man über seine Zusammensetzung nichts Sicheres weiss. Er bildet zuweilen einen dünnen formlosen Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen besteht daraus die äusserste Zellschicht des Stamms, sehr oft auch mehrere Zellschichten, wie bei der Kartoffel (wo er mehrere Reihen stärkmehlfreier Zellen bildet). Concentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf den Kork ein; durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird er noch unter dem Siedpunkte des Wassers oxydirt. Zuerst quellen die Zellen auf und das Produkt ist dann in Wasser löslich; durch längeres Kochen bildet sich eine Reihe von Säuren daraus, deren Endglieder Bernsteinsäure und Korksäure sind. Man trennt die Korkzellen von den Cellulosezellen durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. im Wasserbad, wo die Cellulosezellen unverändert zurückbleiben. Die gereinigte Korkschicht der Kartoffelschalen wie der Korkeiche enthält 63—65% C, 7—8% H, 3—1% N, das übrige ist O; offenbar ist sie ein Gemenge von Fetten und anderen Substanzen.

Mitscherlich glaubt, dass eine und dieselbe Zelle Cellulose und Korksubstanz mit den sie begleitenden Fetten absondere, und wenn die Cellulose resorbirt worden, der Kork zurückbleibe; dass ferner der Kork die äusserste Zellsubstanz bilde und die Zellen mit einander verkitte, daher man durch oxydirende Mittel die Holzzellen etc. so schön isolirt darstellen könne.

verschiedenen Agentien (z. B. Schwefelsäure oder kaustischen Alkalien) behandelten Cellulose deren Ueberführung in eine stärkemehlartige Substanz zuschreiben. An einigen Pflanzenzellen kann zuweilen schon ohne Vorbereitung die blaue Färbung mit Jod wahrgenommen werden. Je nach der Ansicht über den Grund der Färbung wird diese Erscheinung entweder dadurch erklärt, dass sich hier besonders reine Cellulose natürlich vorfinde, oder aber, dass in diesen Fällen die Zellwand aus einer Mittelsubstanz zwischen Stärkmehl und Cellulose (Amyloid) bestehe. Vom ächten Stärkmehl unterscheidet sich die unveränderte Cellulose jedenfalls dadurch, dass sie mit kochendem Wasser keinen Kleister bildet.

Die Membran der Hefenzellen scheint mit der gewöhnlichen Cellulose identisch; doch ist ihre Bläuung durch Jod noch nicht beobachtet. Bei der Sarcina, einem schachbrettartigen Kryptogam des menschlichen Magens, will Pockels eine blaue Färbung mit Jod und Schwefelsäure erzielt haben, Anderen ist diese Färbung nicht gelungen.

Neuester Zeit ist bei den Ascidien, also entschiedenen Thieren, in dem Mantel Cellulosegewebe mit Sicherheit aufgefunden worden; bei Salpa z. B. bestehen $^3/_4$ des Thieres aus Cellulose. Vielleicht sind auch einige Infusorien (*Frustulia*) daraus zusammengesetzt (Schmidt). Löwig und Kölliker konnten in keiner anderen Thierfamilie Cellulose entdecken. Dagegen ist in dieser Hinsicht das Chitin sehr wichtig, das vielleicht als Verbindung von Cellulose mit Proteïn angesehen werden kann, und bei den Insecten und Krustenthieren eine sehr verbreitete Substanz ist.

Ueber die Entstehung der Cellulose bei den Pflanzen und Thieren ist nichts Sicheres bekannt; am wahrscheinlichsten geht sie, bei der Zellenbildung, aus einem löslichen Kohlenhydrat (Dextrin oder Zucker) hervor. Ob die Cellulose je als solche in den Pflanzen wieder gelöst werde, ist unbekannt; dass sie in denselben zuweilen verflüssigt werde und verschwinde, ist in einigen Fällen constatirt, wobei es immerhin sehr wahrscheinlich ist, dass sie dann zersetzt wird und in der Form anderer Stoffe auftritt. (Nach Schleiden entstehen vielleicht Viscin, Gerbstoff u. s. w. durch Metamorphosen und Auflösungsprocesse der Zellen in den Pflanzen). Uebrigens hat Mitscherlich ein besonderes Ferment für Cellulose aufgefunden, welches auf diese auflösend (oder umwandelnd) einwirkt. Es bildet sich, wenn man Scheiben von halbverfaulten und von frischen Kartoffeln zugleich an einem mässig warmen Orte unter Wasser stehen lässt, so lange bis die Zellen der frischen sich abzulösen beginnen. Das Filtrat wirkt auflösend auf die Zellwände. In der wirksamen Flüssigkeit findet sich kein Pilz, dagegen ist sie mit Vibrionen gefüllt. Etwas ganz Aehnliches findet sich in der Kartoffelkrankheit, wo auch die Cellulose und nicht das Stärkmehl zuerst zersetzt wird; ein Auszug der kranken Kartoffeln bewirkt eine derartige Zersetzung der gesunden.

Nur die Cellulose ganz junger, zarter Pflanzen ist für den Menschen und höhere Thiere verdaulich; später wird sie für dieselben ganz unverdaulich, geht mit den Faeces ab.

Durch starke Salpetersäure (oder eine Mischung von ihr und Schwefelsäure) wird in der Cellulose ein Theil des H durch NO^4 substituirt; es können dabei verschiedene Produkte erzielt werden, unter denen die Schiessbaumwolle und das

Collodion, die neuester Zeit so berühmt geworden, nachher ausführlicher besprochen werden. Wegen der Mannigfaltigkeit dieser Produkte besteht noch ein Streit über deren genaue Formel. Die ältestbekannte dieser Substanzen, das Xyloidin, geht bei innerer Darreichung unverdaut wieder ab.

Bei der Verfertigung von Geweben aus Pflanzenstoffen sucht man die Cohäsion und fasrige Beschaffenheit (Hanf, Flachs, Baumwolle, *Phormium tenax* u. s. w.) möglichst zu erhalten, bei der Papierfabrikation möglichst zu zerstören (durch eine Art Fäulniss oder durch mechanische Mittel); beide bestehen wesentlich aus Cellulose; das schwedische, mit reinen Materialien dargestellte Filtrirpapier ist eine sehr reine Cellulose.

Nach Tilley soll der schleimige Absatz, welcher sich in CO^2-haltigen Zuckerlösungen bei langem Stehen absetzt, eine Art amorpher Cellulose seyn; jedenfalls scheint es ein Kohlenhydrat, das von Zucker und Stärke verschieden ist. (Ob aber nicht Pflanzenschleim?)

Bei der Behandlung der Cellulose mit Schwefelsäure erzeugt sich, neben Dextrin und Zucker, eine gepaarte Säure (Ligninschwefelsäure), welche mit Bleioxyd ein lösliches Salz gibt; ihre Zusammensetzung ist noch nicht sicher erforscht; vielleicht existiren mehrere solcher Holzschwefelsäuren.

Anhang: Von den sogenannten inkrustirenden Materien.

Inkrustirende Materien heissen alle die Substanzen, welche als feste Ablagerungen (meist in concentrischen Schichten), auf der inneren Fläche der Cellulosemembran abgelagert vorkommen. Sie finden sich in besonderer Menge auf den Zellhäuten des harten Holzes und in den Steinen der Früchte, wo sie oft beinahe den ganzen Zellraum ausfüllen. Natürlich werden die physikalischen Eigenschaften der Zellmembran durch sie auf das mannigfaltigste modificirt.

Payen und Mulder haben sich hauptsächlich mit der chemischen Erforschung dieser Materien beschäftigt. Der Erstere glaubte vielerlei verschiedene inkrustirende Materien aufstellen zu können, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkalien, Alkohol, Aether) unterscheiden sollten, und nannte sie Lignose, Lignon, Lignin und Lignireose. Mulder zeigte, dass diese Unterscheidungen keinen Werth haben und unter den angeführten Stoffen sicher Zersetzungsprodukte, welche die angewandten Reagentien erzeugten, einschlossen; er lässt die Verdickung der Zellhaut durch Pectose und einige der Cellulose isomere Materien vor sich gehen, und (mit Harting) die Ablagerung neuer Schichten nur auf der Aussenfläche der Zellhaut geschehen, eine Ansicht, die von Mohl gründlichst widerlegt wurde. Ueber die chemische Natur der inkrustirenden Substanzen ist es äusserst schwierig, in's Klare zu kommen, weil sie gewöhnlich aus sehr verschiedenartigen Stoffen bestehen, die kaum ohne Zersetzung alle von einander getrennt werden können. Schleiden erklärt daher die ganze jetzige chemische Lehre von der inkrustirenden Substanz für eine gänzlich in die Luft gebaute Hypothese. Fiquier und Poumarède haben neuester Zeit die inkrustirende Substanz im möglichst gereinigten Zustande für isomer mit der Cellulose erklärt, während sie nach früheren Beobachtern reicher an C ist und überdiess mehr H enthält, als ihrem O entspricht, also jedenfalls nicht zu den Kohlenhydraten gestellt werden kann.

Specielle technische Bemerkungen über die Cellulose.

Die Cellulose vermittelt die Anwendbarkeit verschiedener Pflanzentheile zu den mannigfachsten und wichtigsten Industriezweigen, wobei die ihr beigemengten inkrustirenden Stoffe theils nützlich (wie bei manchen Hölzern), theils schädlich wirken, und im letzteren Falle durch mechanische und chemische Mittel möglichst entfernt werden müssen. Eines der klarsten Beispiele hievon liefern die Vorbereitungen, die gewisse biegsame lange Pflanzenfasern (sogenannte Bastfasern) zu untergehen haben, bis sie zur Verfertigung von Pflanzengeweben, also für Spinnerei und Weberei tauglich werden. Solche Fasern finden sich hauptsächlich in den Stängeln des Hanfs, Flachses, der Nesseln, in der Samenwolle der Kapseln der Baumwollenstaude, in den Blättern des neuseeländischen Flachses, in den Fruchthüllen verschiedener Palmen u. s. w. Um wenigstens an Einem dieser Materialien die verschiedenen Verfahrungsweisen anzudeuten, durch die es gelingt, sie für die Spinnerei brauchbar zu machen, möge folgende Skizze von der Hanf- und Flachszubereitung dienen. Es finden sich hier die Bastfasern im Holze, und zwar unter einander und mit der Oberhaut durch eine stickstoffhaltige Materie zusammengeklebt; ausserdem durch verschiedene Extractivstoffe (Farbstoffe) durchdrungen, welche Stoffe alle sammt der Oberhaut nun entfernt werden müssen. Nach einer mechanischen Vorbereitung werden die Stängel zu dem Behufe einem Gährungsvorgange unterworfen, indem man dieselben entweder im befeuchteten Zustande längere Zeit den Witterungseinflüssen Preis gibt; oder aber mit Steinen beschwert in stehende Wasser einlegt; hierbei wird jenes stickstoffige Bindemittel zerstört, zum Theil unter Entwicklung von stinkenden, der Gesundheit sehr nachtheiligen Gasarten (so bei der Wasserröste). [1]) Nach diesem, wenn die Fasern sich leicht von einander trennen lassen, werden sie bei mässiger Wärme getrocknet, worauf durch mechanische Operationen die Oberhaut gelöst (Brechen, Hecheln) und dann die Fasern gebleicht werden. Das Bleichen geschieht entweder nach dem alten Verfahren, auf dem Rasen, wobei Luft, Licht und Wasser hauptsächlich die Verwesung der Extractivstoffe vermitteln, und diese ihre Einwirkung durch alkalische Bäder u. s. w. wesentlich gefördert wird; oder man bleicht mit Chloralkalien, die man mit sauren und alkalischen Waschungen abwechseln lässt. Die Chlorbleiche wirkt ausserordentlich viel schneller, aber sie muss mit grosser Vorsicht geschehen, wenn die Fasern nicht wesentlich in ihrer Cohäsion beeinträchtigt werden sollen. Hauptsächlich muss dann das letzte Auswaschen bis zur vollständigen Wegnahme alles Chlors fortgesetzt werden, sonst haftet letzteres an dem Stoff, verwandelt sich allmählig

---

[1]) Neuester Zeit hat Poole auf folgendes Röstverfahren ein Patent genommen: Die Flachs- (oder Hanf-) bündel werden durch 200fach verdünnte Schwefelsäure in Fässern durchgezogen, dann 6 Stunden auf Lattengestelle gelegt, hierauf wieder in die Säure getaucht, womit fortgefahren wird, bis die Trennung der Bastfasern von den Holzbündeln vollständig geschehen ist, welches Resultat durch schwarze Flecken an den Stengeln sich ankündigt. Nun wird mit 10,000fach verdünnter Potaschenlösung gewaschen und getrocknet. Diese Operation ist an keine Jahreszeit gebunden, wohlfeil, und schneller als die anderen; zugleich wird die Faser davon weniger angegriffen. Die Säure wirkt durch ihre Lösung des Pflanzenleims.

in Salzsäure und macht dadurch die Faser mürbe, oft ganz zerreisslich. Bei Befürch tung zu heftiger Chloreinwirkung kann man als sog. Antichlor sich des schwefligsauren Natrons bedienen, welches dadurch in schwefelsaures Salz verwandelt wird; manchmal wird auch Zinnchlorür dazu benützt. — Durch das Bleichen wird der Faser eine Substanz (nach Mitscherlich die äussere Korkschicht) entzogen, welche das Benetztwerden durch Wasser verhindert. Die Appretur soll dem gebleichten Stoffe Glanz und Körper verleihen; man erreicht sie hauptsächlich durch Stärkmehl, dem verschiedene Stoffe, wie Alaun, Wachs, Pfeifenerde beigesetzt werden. Um missliebige gelbe oder graue Farbennüancen zu verhüllen, setzt man oft der Appreturmasse (wie auch beim Papier) eine blaue Farbe (Waschblau, Indigkarmin u. A.) zu, da ein schwacher Stich in's Blaue durch den Kontrast die weisse Farbe reiner hervortreten lässt.

Häufig ist im gewöhnlichen Leben die Ausmittlung beigemischter Baumwolle in leinenen Geweben von bedeutendem Werthe. Man hat dazu eine grosse Menge von Methoden vorgeschlagen, von welchen mehrere der wichtigsten hier folgen, da es zur grösseren Sicherheit hierbei gerathen ist, immer wenigstens einige Proben zugleich anzuwenden. α) Verbrennlichkeitsprobe: ein leinener Faden, in senkrechter Stellung angebrannt, erscheint nach dem Erlöschen der Flamme an dem verkohlten Ende glatt und zusammenhängend; das Ende eines baumwollenen Fadens unter denselben Bedingungen büschelförmig auseinandergespreitzt. β) Leinengewebe wird in kochender concentrirter Kalilauge in 2 Minuten hochgelb, Baumwollenfaden nur sehr schwach gelblich. Gemischte Gewebe zeigen hiebei gelbe und farblose Streifen. γ) unter dem Mikroskop erscheinen bei 300facher Vergrösserung die leinenen Fäden stets als lange, dichte Röhren mit einem engen Kanal, die Baumwollenfäden mehr als flache, bandförmige Glieder mit weitem Kanal und häufig pfropfenzieherartig gedreht. δ) Durch Behandlung mit Schwefelsäure werden in $\frac{1}{2}$—2 Minuten die Baumwollenfäden zerstört, die Leinenfäden nicht angegriffen. Es muss hierzu aber durch Auskochen vorher alle Appretur entfernt werden. ε) Baumwollengewebe mit Baumöl eingerieben wird ganz transparent, Leinen bleibt weiss undurchsichtig. ζ) In Krapptinctur färbt sich Baumwolle hellgelb, Leinen gelblichroth.

Vincent hat zwei Methoden vorgeschlagen; um die textilen Fasern verschiedener Pflanzen zu unterscheiden:

1. Man taucht die Fäden oder das Gewebe einen Augenblick in Salpetersäure von 36^0, welche NO^4 enthält; der neuseeländische Flachs wird dadurch schön roth, nicht aber Hanf oder Lein; die Fasern von Agave, Pandanus, Kokosarten werden blassröthlich. Diese Reaction hängt nicht von der Cellulose ab, sondern von fremden Einmengungen, welche auch nach Behandlung mit Lauge nicht entfernt werden, wohl aber bei vollständigem Bleichen.

2. man taucht die Fäden in eine gesättigte Chlorlösung, und behandelt sie nach einer Minute mit Ammoniak auf einem Porcellanscherben: Phormium wird so lebhaft roth, nachher braun, Flachs und Hanf werden bloss gelb oder orange, Baumwolle wird am wenigsten gefärbt.

Leinen oder Baumwolle lässt sich in Seide- oder Wollegewebe leicht durch Zinnchlorid erkennen; alle Kohlenhydrate werden beim Erwärmen mit dessen Lösung geschwärzt, während die thierischen Fasern dabei unverändert bleiben (Maumené).

Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Holzarten hängen haupt-

sächlich von der Menge der inkrustirenden Stoffe in ihnen ab; besonders auf die Härte, Farbe, das specifische Gewicht und die Heizkraft des Holzes äussern diese einen grossen Einfluss. Die Heizkraft der Hölzer hängt hauptsächlich von ihrem Gehalte an Kohlenstoff ab. Man bestimmt denselben entweder durch die Elementaranalyse oder, nach der Methode von Berthier, indem man das Holz mit überschüssiger Bleiglätte so lange glüht, bis es auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds völlig verbrannt ist, und dann das reducirte Blei wiegt; natürlich bedingt hierbei die zur Verdunstung des Wassers im Holze nothwendige Wärme ein Geringererscheinen des Kohlenstoffgehalts; aber bei der Anwendung zur Heizung findet ja derselbe Verlust ebenfalls Statt. Der Aschengehalt der Hölzer beträgt $\frac{1}{5}$—2%. Frisch gefälltes Holz enthält etwa 36%, das völlig lufttrockene etwa 18% Wasser; durch das Verdunsten des Wassers entsteht das Schwinden des Holzes, zuweilen wird es dadurch auch mürb und zerbrechlich. Je langsamer es getrocknet wird, um so besser hält es sich. — Das Holz an sich ist schwerer als Wasser, und schwimmt nur auf demselben vermöge der Luft, welche es enthält.

Die Zellen und Gefässe der Hölzer (wie aller Pflanzentheile) enthalten eiweissartige Stoffe, durch deren Umänderung zu einem Ferment dieselben leichter oder schwerer der Zersetzung unterworfen sind; Luft und Feuchtigkeit, Insektenstiche und namentlich die Entwicklung gewisser Pilze (Merulius destructor, Holzschwamm) befördern die Verderbniss des Holzes ausserordentlich. Die wichtigsten Mittel zur Konservirung der Hölzer sind diejenigen, die mit dem in den Holzzellen enthaltenen Proteïnkörper unveränderliche Verbindungen eingehen, da dieser Stoff allermeist das Ferment für die Verwesung der Cellulose ausmacht; es gehören hierher Sublimat und andere Metallgifte, Alkalisalze, holzessigsaures Eisenoxyd, Holzessig und Theer, Gerbstoff u. s. w. Zum Tränken des Holzes mit den Lösungen dieser Substanzen bedient man sich der Lebenserscheinungen selbst (s. oben Seite 40 Boucherie's Verfahren), oder des starken Drucks auf die Flüssigkeiten, in welche man die Hölzer getaucht hat (Bréant) u. s. w. Besonders gerühmt wird das sogenannte Metallisiren des Holzes (Payne), wonach in die Poren des Holzes mittelst künstlichen Luftdrucks eine Lösung von Eisenvitriol oder anderen Salzen hineingepresst wird, und dann eine weitere Flüssigkeit, welche auf erstere zerlegend wirkt, z. B. Soda- oder Schwefelleberlösung. Die Einführung der Lösungen in die Poren des Holzes wird dadurch bewerkstelligt, dass man die Luft aus denselben mittelst Dampf, dann vermittelst der Luftpumpe austreibt, und nachher die Lösungen mittelst eines Druckes von 110—140 Pfd. auf den Quadratzoll einpresst. Es lassen sich auf diese Weise auch mehrere physikalische Eigenschaften der Hölzer, namentlich deren Färbung, willkürlich und dauerhaft abändern.

Die Papierfabrication. Sie beruht auf einer weitgetriebenen und gleichförmigen Vernichtung der faserigen Beschaffenheit der natürlichen oder in Zeugen vorfindlichen Pflanzenfasern. Man erreicht diese Entäusserung der Faserform für Pflanzenfaser entweder durch eine Art von Vermoderung, oder durch rein mechanische Mittel (sog. Holländer). Ersteres geschieht durch Aufschichten der zerschnittenen Lumpen in feuchten Räumen, wobei eine Gährung und Ammoniakentwicklung neben Erwärmung vor sich gehen; nach etwa 3 Wochen ist die Desaggregation der Fasern erreicht, und die die Cellulose begleitenden Sub-

stanzen sind zerstört. Nun kommt die Masse unter eine Stampfmühle, wird mit Chlor gebleicht, und aus Schöpfbütten durch hölzerne Rahmen, die ein Metallsieb umgeben, geschöpft; der so entstandene Bogen kommt jetzt zwischen 2 Filzbogen, darauf wieder ein Papierbogen u. s. w., und so werden sie dann wiederholt gepresst, hierauf getrocknet. Zum Leimen des Papiers, wodurch dessen Capillarität aufgehoben wird, bedient man sich einer Lösung von thierischem Leim, der man etwas Alaun zusetzt. Das so erhaltene Papier ist das dauerhafteste. Die Beschreibung der Darstellung des Maschinenpapiers gehört rein in die Technologie, da das Chemische darin mehr untergeordnet ist; nur soviel ist hier zu bemerken, dass das Leimen des Papiers neuerer Zeit besonders durch eine Harzseife geschieht, der man Stärkmehl und Alaun beimengt.

Das Reisspapier wird aus dem Mark von *Yschaenomene paludosa* bereitet. Zum schwedischen Filtrirpapier werden die leinenen Lumpen besonders ausgewählt und fast reines Wasser verwendet. Den Papiermaché bereitet man durch Kochen von Papier in Wasser und Mischen des entstandenen Brei's mit Gummi oder Leimlösung.

Das Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle.

Schon 1833 hatte Braconnot durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Baumwolle, Leinwand und Stärkmehl eine Substanz erhalten (sogenanntes Xyloidin, von Ξύλον, Holz), die durch ihre grosse Verbrennlichkeit ausgezeichnet war. Pélouze fand einige Jahre später, dass dem Papier, der Baumwolle und ähnlichen Stoffen diese Verbrennlichkeit durch Salpetersäure mitgetheilt werden könne, ohne wesentliche Veränderung derselben in ihren äusseren Eigenschaften. Doch erst vor wenigen Jahren erhielten durch Schönbein diese früheren Beobachtungen eine grössere Wichtigkeit, indem er von der so herbeigeführten Verbrennlichkeit und explosiven Kraft dieser Substanzen eine praktische Anwendung machte. Die Literatur über diesen Gegenstand ist seitdem ausserordentlich angeschwollen, wir wollen desshalb hier nur das Wichtigste aus derselben in gedrängter Weise zusammenstellen. Man hat drei hauptsächliche Methoden, die Salpetersäure auf die Cellulose hierbei einwirken zu lassen: α) als rauchende Salpetersäure. β) Eine Mischung von Salpeter und Schwefelsäure. γ) Endlich nach Knop's Vorschlag, der wohl die meiste Beachtung verdient, eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure. Obrist Avéros empfiehlt eine Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure (von 1,45 spec. Gew.) und Salpetersäure (von 1,85 spec. Gew.) und gereinigter Baumwolle. Man taucht letztere 10—15 Minuten in das Säuregemisch vollständig unter, wäscht dann sorgfältigst aus und trocknet langsam, etwa bei 90^0. (Zuweilen erfolgte schon unter 100^0 Selbstentzündung). Sämmtliche Beobachter stimmen darin überein, dass die Bildung der Schiessbaumwolle in einigen Minuten vollendet ist und keine weitere Veränderung eintritt, wie lange man auch die Faser mit der Säure in Berührung lassen mag; sowie dass die Säure von reiner Baumwolle nichts als Wasser aufnimmt. Die so veränderte Baumwolle wird zwar durch Jod und Schwefelsäure nicht mehr blau gefärbt, zeigt aber selbst unter dem Mikroskop keine wesentliche Verschiedenheit von dem ursprünglichen Stoff; dagegen hat dieser dabei um mehr als $^2/_3$ seines Gewichts zugenommen und verbrennt nun ausserordentlich leicht und mit bedeutender explosiver Kraft, ohne einen Rückstand zu lassen. Die Gase, die sich dabei entwickeln, sind Kohlensäure,

Kohlenoxyd, Stickoxyd, Wasser; durch Zusatz von chlorsaurem Kali lässt sich ihre Verbrennung noch vollständiger machen. In Schwefelsäure und in Aetzkali ist die Schiessbaumwolle etwas löslich, ebenso in Essigäther. Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle wird sehr verschieden angegeben, ohne Zweifel ist sie je nach der Bereitungsart auch ein wirklich verschiedenes Produkt, namentlich ist ihr, wenn die ursprüngliche Baumwolle nicht vollständig gereinigt und gebleicht war, häufig noch unveränderte Faser beigemengt. Auch hat die Analyse dieser Verbindungen mit besonderen Schwierigkeiten zu kämpfen. Nach Pélouze ist sie $C^{24}H^{17}O^{17} + 5NO^5$, d. h. 2 Atome Cellulose ($C^{24}H^{20}H^{20}$) haben 3 Atom Wasser abgegeben, an deren Stelle 5 Salpetersäure getreten sind; man könnte diese Formel auch so ausdrücken $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{24}H^{17} + O^{22}}{5(NO^4)}$, es wäre dann 5fach Nitrocellulose. W. Crum fand die Formel: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{12}H^7O^{10}}{3NO^4}$. Andere Chemiker geben andere Formeln.

Der Werth der Schiessbaumwolle im Vergleich zum gewöhnlichen Schiesspulver ist noch nicht festgestellt, doch wird sie letzteres keinesfalls verdrängen können. Zum Felsensprengen ist sie noch mit dem meisten Erfolge benützt worden.

In mehreren Fällen explodirte sie auf eine noch nicht ganz erklärte Weise von selbst, und veranlasste dadurch nicht unbedeutende Unglücksfälle; häufig explodirte sie schon unter 100^0 beim Trocknen; jedenfalls ist daher bei ihrer Anfertigung im Grossen Vorsicht nöthig. Durch ein nicht sehr starkes Brennglas, welches Schiesspulver sogleich entzündet, wird sie nicht in Flammen gesetzt; es hängt dieses von ihrer Farblosigkeit ab, denn sowie man sie mit Indigo und Karmin färbt, entzündet sie sich dadurch sehr leicht.

Pélouze hat vorgeschlagen, das so gefährliche Knallquecksilber in den Zündhütchen durch sie zu ersetzen. Es ist übrigens noch zu bemerken, dass nicht bloss Kohlenhydrate solche explosive Körper mit Salpetersäure erzeugen lassen; manche andere mit ihr gepaarte Stoffe verpuffen heftig beim Erhitzen, so eine in neuester Zeit aus Glycerin erhaltene Verbindung und namentlich der Knallmannit.

Besondere Beachtung verdient noch das Collodion, d. h. eine Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether, die zuerst von Amerika aus in Handel kam. Uebrigens besitzt nicht jede Schiessbaumwolle die Auflöslichkeit in Aether, sondern meist nur die durch ein Gemeng von Salpeter und Schwefelsäure dargestellte. Die beste Vorschrift ist folgende: 10 Theile getrockneter und feingepulverter Salpeter werden in 15 Theile rauchender Schwefelsäure eingetragen, und die Auflösung durch Umrühren befördert. In diese Lösung taucht man mit einem Glasstab Baumwolle völlig ein ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang), worauf man sie mit viel Wasser tüchtig wäscht; sie wird nun zwischen Papier stark gepresst, und kann dann unmittelbar in Aether gelöst werden. Man nimmt etwa 27 Theile Aether auf 1 Theil trockener Schiessbaumwolle, wodurch sie gallertig wird; dann noch 18 Theile weiteren Aethers, die beim Umschütteln sie lösen. Dieses Collodion ist ein treffliches Klebmittel, das bei seinem Eintrocknen auf der Haut sehr fest anhängt und in der Chirurgie als Verbandmittel sehr gute Dienste leistet. Man kann

daraus sehr ausgezeichnete Luftballons von bedeutender Steigkraft verfertigen. Vielleicht ist auch das sogenannte elektrische Papier von Schönbein aus Collodion bereitet.

Umwandlungen der Cellulose und inkrustirenden Substanzen im Erdboden und unter Wasser.

Hierher gehören die überaus wichtigen Processe der Bildung von Torf, Braun- und Steinkohlen. Der Torf bildet sich hauptsächlich in stagnirenden Wassern der gemässigten Klimate durch allmählige Zersetzung (Vermoderung) von Binsen, Riedgräsern, Algen und anderen Sumpfpflanzen, welche unter Wasser und mit Entwicklung von Sumpfgas und Kohlensäure vor sich geht. Manche sehr ausgedehnte Lager von Torf (z. B. in Holland) sind wohl auch durch Vermittlung von Meerwasser entstanden. Je nach seinem Alter zeigt der Torf mehr oder weniger noch die Struktur der ihn bildenden Pflanzenreste. Nach seiner verschiedenen Beschaffenheit wird er entweder gegraben oder (bei schlammartiger Konsistenz) geschöpft. Der Kohlenstoffgehalt, welcher in einem Gemenge von Cellulose und inkrustirender Materie (z. B. im Holze) etwa 49% beträgt, hat sich im Torfe schon auf ungefähr 57% gesteigert.

Während die Torfbildung noch jetzt, gleichsam unter unseren Augen vor sich geht, gehören im Ganzen die Bildungsvorgänge der Braun- und Steinkohlen der vorhistorischen Zeit an, und es waren dabei offenbar hauptsächlich baumartige Gewächse betheiligt. Nur an den Deltamündungen der grössten Ströme kommen noch jetzt Versenkungen von grossen Holzmassen vor, welche hier ebenfalls allmählig den Kohlenbildungsprocess untergehen. Alle Kohlen welche jünger sind als die Kreideformation, nennt man Braunkohlen; sie sind offenbar noch weniger in Struktur und Zusammensetzung vom Holz verschieden, als die Steinkohlen; die ältesten Steinkohlen (im älteren Uebergangsgebirge), in welchen sich der C-gehalt oft bis zu 92% angehäuft hat, heissen Anthracite, und zeigen keine Spur von organisirter Struktur mehr. Die Anhäufung des Kohlenstoffs bei dem Vermoderungsprocesse der Vegetabilien erklärt sich, trotz der Entwicklung von gasförmigen C-haltigen Produkten (wie CO^2 und Grubengas), dadurch, dass gerade der O und H der pflanzlichen Materie mit etwas C verbunden zunächst entfernt wird, und so der Rückstand relativ weit reicher an C wird, während H und O immer mehr zurücktreten. Wir begnügen uns hier, des Raums wegen, mit diesen wenigen Andeutungen, um so mehr als gewöhnlich schon in der unorganischen Chemie beim Kohlenstoff diese Materien ausführlich zur Sprache kommen.

2te Gattung: Stärkmehl, Amylum [1]) $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Allgemeiner Charakter: Unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem aufquellend und damit einen Kleister bildend (scheinbare Lösung), seltener darin vorübergehend löslich, in Alkohol und Aether ganz unlöslich. Durch Jod häufig eigenthümliche Färbungen, ohne Vorbereitung. Geschmacklos. Meistens organisirt vorkommend, aber unbetheiligt an der Form der Pflanzenorgane, immer innerhalb der Zellen. Leicht in Dextrin und Zucker überführbar.

---

1) Von ἄμυλον, eine Substanz, die schon im ungemahlenen Zustande ein Mehl darstellt.

Durch das Amyloid [1]) schliesst es sich an die Cellulose, durch das Inulin an den Zucker, durch das Lichenin an das Dextrin einigermassen an. Da die meisten Kohlenhydrate in der Natur so leicht und vielfach in einander übergehen, und daher eine Menge von Zwischenbildungen sich vorfinden, so wird die genaue Abgrenzung der einzelnen Gattungen und Arten der Kohlenhydrate zur Unmöglichkeit. Nach Mitscherlich kann aus Cellulose durch Schwefelsäure ächte Stärke erzeugt werden. — Amylum fehlt dem Thierreich (etwa mit Ausnahme einiger Infusorien, in welchen das sogenannte Paraamylum auftritt).

a. Gewöhnliches Stärkmehl.

Durch Jod werden die Stärkekörner weinroth bis blauschwarz, durch Brom pomeranzengelb gefärbt. Durch heisses Wasser bilden sie einen Kleister, der auch beim Erkalten ein solcher bleibt, und unter dem Mikroskop ausserordentlich aufgequollene Körner und scheinbare Hüllen zeigt.

Amidon, Fécule, Satzmehl u. s. w. kommt in ungemein verschiedener Form und Grösse ($^1/_{60}$—$^1/_{600}$ Lin.) bei den verschiedenen Pflanzen vor, wobei Form- und Grössenverhältnisse zuweilen für einzelne Pflanzenabtheilungen ziemlich charakteristisch erscheinen. Die Stärkekörner der Kartoffeln gehören zu den grössten, die von Hirse und *Chenopodium quinoa* zu den kleinsten (unter den Nahrungspflanzen). In der Sassaparillwurzel soll es auch formlos (als Kleister) auftreten. Es ist einer der verbreitetsten Pflanzenstoffe, doch weniger als Proteïn oder Cellulose; besonders reichlich findet es sich im (botanisch so genannten) Eiweiss der Samen (Cerealien), in den Kotyledonen des Embryo (Hülsenfrüchte), im Mark des Stengels (Palmen und Cycadeen), in Zwiebeln, Knollen und Wurzeln aus sehr verschiedenen Familien. In den dem Licht zunächst ausgesetzten Pflanzentheilen fehlt es.

Es existiren zwei Ansichten über die Beschaffenheit der Amylumkörner: α. Leuwenhoek bis Raspail behaupteten, sie bestehen aus einer unlöslichen Membran, die einen löslichen Inhalt einschliesse. β. Payen und Fritzsche dagegen, dass alle Schichten der Körner chemisch identisch und in Wasser unlöslich seyen. Letztere Ansicht hat gegenwärtig die Oberhand, da alle Schichten durch Jod gleichförmig gefärbt werden, und das Mikroskop nie eine völlige Lösung des Amylum nachweisen kann, ohne dass es umgewandelt wird. Doch ist unläugbar, dass die äusserste Schichte der Stärkekörner dichter ist und desshalb äusseren Einflüssen mehr widersteht als die innere; daher wohl dieselbe so häufig als besondere Hülle beschrieben wurde. — Die Körner sind übrigens wohl nie chemisch rein, sondern enthalten Spuren von Proteïn, Oelen und Wachs. Das Amidulin ist eine Zwischenstufe zwischen Amylum und Dextrin.

Die Jodstärke verliert ihr Jod beim Erhitzen unter Wasser; man hat das Verhältniss, in welchem sich das Jod mit Amylum verbindet, noch nicht sicher feststellen können; es beruht vielleicht die Jodbläuung auf einer Flächenanziehung (wie bei der Färbung der Zeuge).

Die Bildung der Stärkekörner ist chemisch und mikroskopisch durchaus unbekannt. Während der Vegetation häuft sich das Amylum oft sichtlich als

[1]) Vgl. pag. 62. Nach Schleiden bestehen die Zellenwände in den Sporenschläuchen der Flechten aus Amylum (?).

Nahrungsdepot an gewissen Stellen an, wird zu anderer Zeit wieder umgewandelt und gelöst, und wohl zur Bildung von Cellulose verwendet. In den Samen scheint es eine ganz analoge Rolle wie das Fett zu spielen, und ebenso wird es als thierisches Nahrungsmittel am meisten mit den Fetten parallelisirt. Dass es zur Fettbildung in Pflanzen und Thieren verwendet werden könne, ist nach vielen Beobachtungen mehr als wahrscheinlich. Nicht ganz aufgeklärt ist, ob und inwiefern es eine Rolle spielt bei der Chlorophyllerzeugung. — Der Kleister ist wohl keine eigentliche Lösung, enthält aber doch zuweilen die aufgequollenen Körner in solcher Vertheilung, dass sich etwas von ihnen filtriren lässt, und das Filtrat mit Jod sich bläut; es ist dann eine Vertheilung, die nahe an eigentliche Lösung grenzt.

Die Darstellung des Stärkmehls geschieht gewöhnlich durch Zerreiben des Pflanzengewebes, in welchem es enthalten ist, und mechanische oder chemische Entfernung der Cellulose und des Klebers (das Nähere s. unten). Einigem Amylum (Yucca von Jatropha Mannihot, woraus das Brod der Indianer Cassave gebacken wird) hängt ein sehr starkes flüchtiges Gift an, welches durch Erhitzen verflüchtigt oder zerstört werden kann. Arrowroot ist ein sehr reines Amylum aus den Wurzelknollen gewisser west- und ostindischer Scitamineen. Sago ist das Stärkmehl des Palmenmarks, das künstlich (durch das sogenannte Körnen) in die gewöhnliche Form des Handels gebracht ist. Die Stärke des Handels wird meist aus Kartoffeln oder Weizen gewonnen. Die quantitative Bestimmung des Stärkmehls beruht entweder auf seiner mechanischen Darstellung, oder aber darauf, dass man es in Zucker überführt, und dessen Gährungsprodukte (am besten die Kohlensäure) sammelt und wiegt (z. B. als $\dot{C}B\dot{a}$). Kroker.

Veränderungen des Stärkmehls:

1. Bei 72° bildet es mit Wasser einen Kleister, der bei 160—180° in Dextrin und nachher in Krümmelzucker umgewandelt wird. Trockenes Amylum wird bei 160°, nach Anderen erst bei etwa 200°, zu Dextrin.

2. Durch Diastase, eine noch nicht genau gekannte, eiweissartige Substanz, die beim Keimen der Cerealien sich bildet, wird es nach Einigen schon bei gewöhnlicher, nach Anderen erst bei höherer Temperatur zu Dextrin und Zucker. Ebenso verwandeln es die anorganischen und organischen Säuren unter zweckmässigen Bedingungen in diese Produkte. Die Art dieser Umwandlung gehört zu den sogenannten katalytischen Vorgängen. Jedenfalls nimmt dabei die Stärke Wasser oder H und O im Wasserbildungsverhältnisse auf. (Wichtig für Pflanzenphysiologie [1]) und Technik.)

3. In Berührung mit manchen thierischen Häuten und Flüssigkeiten wird es je nach den Umständen in Zucker oder in Milchsäure übergeführt (wichtig für die Verdauung). Ebenso wenn Kleister lange an der Luft steht.

4. Mit Salpetersäure liefert es dieselben oder ähnliche explodirende Verbindungen wie die Cellulose. De Vry bereitete Pyroxylin aus Stärke ganz auf

[1]) Beim Keimen wird das Stärkmehl völlig gelöst. Dabei behalten seine Körner bis zum letzten Augenblick ihre Festigkeit, und werden allmählig von aussen nach innen angegriffen. Fritzsche. Das Chemische der Keimungsvorgänge s. weiter unten beim Dextrin. Die Stärke in den unreifen Obstarten verschwindet bei deren Reife vollständig.

dieselbe Weise, wie es bei der Baumwolle geschieht. Wenn man Stärke mit einem Ueberschusse sehr starker Salpetersäure behandelt, so löst sie sich darin auf, und Wasser fällt aus dieser Lösung ein weisses, geschmackloses Pulver (Xyloidin). Lässt man dasselbe längere Zeit mit der Salpetersäure in Berührung, so erzeugt sich eine zerfliessende Nfreie Säure, die allmählig auch verschwindet und Krystalle von Kleesäure absetzt.

5. In der sogenannten zuckrigen Harnruhr wird es mit grösster Leichtigkeit in Zucker verwandelt, und durch den Harn als solcher abgeschieden.

6. Bei der Destillation der Stärke mit wasserfreiem Kalk entstehen eine Reihe von flüchtigen Produkten, die ebenso gut auch aus Zuckerarten bei der gleichen Operation gewonnen werden; wir werden sie beim Rohrzucker näher bezeichnen.

Ueber den Gehalt der wichtigsten stärkmehlliefernden Pflanzentheile an eben diesem Stoffe sind durch Kroker eine Reihe von neuen Untersuchungen angestellt worden, deren Ergebnisse hier folgen; es ist zugleich, um Wiederholungen vorzubeugen, auch ihr Gehalt an Proteïnstoffen beigesetzt, obgleich die Beschreibung dieser Körper selbst erst in der folgenden Familie folgen kann.

100 Theile der wasserfreien Substanzen enthalten:

	Stärkmehl	Eiweiss, Kleber u. s. w.		Stärkmehl	Eiweiss, Kleber u. s. w.
Weizenmehl Nr. 1.	65,21.	19,16.	Buchweizen	43,80.	9,96.
„ „ 2.	66,93.	13,54.	Mais	65,88.	14,68.
Roggenmehl „ 1.	61,26.	11,94.	Reis	85,78.	7,40.
„ „ 2.	54,84.	18,71.	Bohnen	37,71.	28,54.
Rispenhafer . .	37,93.	18,00.	Erbsen	38,81.	28,22.
Gerste	38,62.	17,81.	Kartoffeln	23,16.	2,37.

Der Wassergehalt der hier aufgeführten Samen beträgt 12—16%, dagegen der der Kartoffeln 68—76%.

Die Rosskastanien enthalten in der trockenen Substanz etwa 35% Stärkmehl, das aber in ihnen wie in den Eicheln durch eine beigemengte sehr bittere Materie ohne Vorbereitung für den Menschen ungeniessbar ist. Dagegen lässt sich auf eine sehr zweckmässige und wohlfeile Weise diese Bitterkeit dadurch entfernen, dass man die geschälten und zerriebenen Rosskastanien mit einer kleinen Menge Soda versetzt, und dann recht sorgfältig auswascht. Das sich aus den Waschwassern hierbei absetzende Stärkmehl ist in jeder Beziehung anderem Stärkmehl (aus Weizen und Kartoffeln) gleich zu schätzen.

Die Veränderungen des Stärkmehls beim Brodbacken, sollen später bei der Beschreibung des Klebers und seiner Anwendung näher besprochen werden. Die Darstellung des Stärkmehls aus Weizen mag ein Bild von der Stärkebereitung im Allgemeinen geben: Die Weizensorten kälterer Länder sind dazu besonders geeignet. Man hat zwei verschiedene Verfahrungsweisen der Stärkeabscheidung: a) man gibt den anderen werthvollen Bestandtheil der Weizenkörner, den Kleber, verloren: die Körner werden in Wasser so lange eingeweicht, bis sie sich leicht zerdrücken lassen, dann zerquetscht; hierauf wird die mit Wasser angerührte Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wobei sich Essigsäure und Milchsäure bilden, durch welche der Kleber gelöst wird. Ist das darüber stehende Wasser (Sauerwasser genannt) klar geworden, so wird es abgelassen, der Bodensatz auf Siebe gebracht, und das Satzmehl so lange

gewaschen und wieder gesammelt, als das überstehende Wasser noch trüb wird, zuletzt getrocknet. Diese Methode ist in jeder Hinsicht unvortheilhaft; sie lässt gerade den für die Ernährung wichtigsten Bestandtheil, Kleber, verloren gehen, und verdirbt überdiess die Luft auf weite Entfernung durch die bei der Zersetzung des Klebers sich entwickelnden Gase. b) Nach dem Verfahren von Martin verwendet man Weizenmehl, das man mit Wasser zu einem steifen Teige knetet; dieser wird dann auf einem feinen Drahtsiebe einem Wasserstrahl ausgesetzt, und über dem Absatzgefässe mit den Händen verarbeitet. Das Stärkmehl wird rein ausgewaschen, der Kleber bleibt als elastisch-zähe Masse auf dem Siebe, und kann mit Kartoffeln zweckmässig zu Brod verbacken, zur Hefenbereitung verwendet, oder anderem Weizenmehl zur Bereitung der italienischen Nudeln (Maccaroni) beigesetzt werden. Um aber den Kleber zu diesen Zwecken aufzubewahren, muss er nach der Methode von Véron in kleine Körner zerzupft und bei 40° in einem Luftstrom getrocknet werden. Es wird hiebei meist Mehl beigesetzt, um das Aneinanderkleben der Kleberpartikelchen zu verhindern. In dieser Form ist er dann leicht aufzubewahren und zu verschicken.

Die stärkmehlhaltigen Pflanzenstoffe werden theils für sich verspeist, theils werden sie zu Mehl vermahlen, theils wird aus ihnen Stärkmehl dargestellt. Das Stärkmehl dient ausser zur Ernährung noch als Kleister, besonders auch zum Verdicken der Farben, zum Appretiren der Zeuge, zur Darstellung von Stärkegummi, Zucker und Branntwein.

Die Darstellung des Mehls ist eine rein mechanische; dagegen ist es Aufgabe der Chemie, die Mittel zu Erhaltung des Mehls und zu seiner Prüfung auf etwaige Verunreinigungen anzugeben. Da das Mehl den grössten Theil der stickstoffhaltigen Substanzen der Samen enthält, und gerade desshalb ein so treffliches Nahrungsmittel ausmacht, so hängt Alles davon ab, jene zur Gährung so geneigten Stoffe durch taugliche Aufbewahrung unverändert zu erhalten. Es geshieht dieses vor Allem durch gehörige Trockenheit des Mehls, und man hat darauf um so mehr zu sehen, als die Müller zur Erleichterung ihrer Operationen etc. nur zu geneigt sind, dem zu mahlenden Getreide Wasser zuzusetzen (sog. Netzen). Im feuchten Mehle entstehen Milchsäure, Zucker u. A. aus dem Stärkmehl; ferner verdirbt darin der Kleber und gibt dem Mehl einen widrigen, sogenannten mulstrigen Geruch und Geschmack; zugleich entwickeln sich Pilze, und häufig auch Infusorien [1]) und Milben. Robineau bewirkte die bessere Aufbewahrung des Mehls durch Einpressen desselben vermittelst starken Drucks in viereckige Kästen. Sonst erreicht man das Trockenhalten durch die Wahl trockener, luftiger Räume, durch zeitweiliges Umschaufeln, durch Verminderung zu grosser Anhäufung und sofort. — Das Mehl ist immer verunreinigt mit Steinstaub. Ausserdem aber kommen häufig absichtliche Verfälschungen vor, deren Ausmittlung nicht immer eine leichte Aufgabe bildet.

---

[1]) Das sog. Blutwunder, *prodigium farinae*, welches in früheren Hexenprocessen so häufig das Beweismittel abgab, wurde in der jüngsten Zeit von Ehrenberg näher untersucht. Es gelang ihm, durch Inficirung von gekochten Kartoffeln, Mehl, Käse und Brod die Erneuerung und Fortpflanzung desselben zu bewirken; die Speisen gewinnen dadurch ganz das Ansehen als ob Blutflecken sich auf ihnen befänden. Diese Flecken bestehen aus keinen Pflanzen, sondern aus $^1/_{3000}$—$^1/_{8000}$ Lin. grossen Kügelchen, welche sich willkürlich fortbewegen, also Thierchen sind (*Monas prodigiosa*). 1821 fand man diese Erscheinung sehr allgemein in der Rheinprovinz, wegen der früher manche Menschen als Zauberer hingerichtet worden waren.

Die am häufigsten vorkommende Verfälschung des Mehls ist die mit Kartoffelmehl. Um sie zu erkennen bedient man sich einer 200—300fachen Vergrösserung; lässt man bei dieser eine schwache Aetzkalilösung auf Getreidestärke einwirken, so erleiden ihre Körner fast keine Veränderung, während Kartoffelmehl dadurch bedeutend aufschwillt. Man kann mit Nutzen hievon sogar noch bei einem Brode Gebrauch machen, bei dessen Bereitung so verfälschtes Mehl angewandt worden war. Eine Verfälschung mit dem Mehl von Hülsenfrüchten erkennt man ebenfalls mit dem Mikroskop; solchem Mehl sind nämlich gewöhnlich Bruchstücke von Zellgewebe beigemischt, welches aus sechsseitigen Maschen besteht; eine Kalilösung von $\frac{1}{6}$ trockenem Kaligehalt löst das Stärkmehl auf und lässt diese Zellgewebsmassen unverändert. In dem Stärkmehl von türkisch Korn oder Reis entdeckt man eckige Bruchstücke, im Leinsamenmehl viereckige rothe Bruchstücke. Zusätze von unorganischen weissen Substanzen, wie Schwerspath, Gyps, Knochenasche u. s. w. ergeben sich meist schon aus dem grösseren specifischen Gewicht eines so verfälschten Mehls, besonders aber noch aus der Aschenmenge bei völliger Verbrennung; jedes Mehl, das über 1,5% Asche hinterlässt, ist verfälscht.

Die Kleie, die beim Mahlen des Getreides als Nebenprodukt des Mehls abfällt und von der man annahm, dass sie hauptsächlich die unverdauliche Cellulose enthalte, ist nach Millon noch sehr reich an Stärkmehl und namentlich stickstoffhaltiger Substanz. [1] **Durch Auskochen und Auspressen derselben lässt sich noch viel Nahrungsstoff aus ihr ausziehen, und die so erhaltene Kleienabkochung wird mit Vortheil zum Einteigen des Brodes benützt. Durch 5 Pfund Kleie kann man solchergestalt eine Vermehrung des Brodes um 1 Pfund 24 Loth erhalten (s. meine Schrift über die Brodsurrogate pag. 25). Ausserdem benützt man dieselbe beim Färben und in der Zeugdruckerei.**

b. Inulin, syn. Helenin, Dahlin, Datiscin, Synantherin u. s. w.

Weisses oder gelblichweisses Pulver, das sich in heissem Wasser vollständig löst, ohne einen Kleister zu bilden; dagegen wandelt sich beim Kochen mit Wasser immer ein Theil in Zucker um, der nicht verwandelte fällt beim Erkalten aus dem Wasser wieder heraus. In Bezug auf die grosse Leichtigkeit, mit der es sich in Stärkezucker verwandelt, steht es dem Dextrin am nächsten. Mehre Metallsalze (so vom Silberoxyd) werden durch Kochen mit Inulin reduzirt. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt seine Lösung bedeutend nach links ab (also Uebergang zum Fruchtzucker). Durch Diastase wird es nicht verändert. Durch Jod gelb oder nicht gefärbt. Atomgewicht und Konstitution sehr zweifelhaft; vielleicht ist schon vorgebildeter Zucker darin enthalten.

Es findet sich vorzüglich in vielen Syngenesistenwurzeln *(Inula, Leontodon, Cichorium)*, in Topinambur u. s. w. Vielleicht existirt auch eine in Wasser lösliche Modifikation (?). Innerlich genossen wird es verdaut, wahrscheinlich im Magen in Zucker übergeführt und in der Blutbahn verbrannt; in den Excrementen ist es daher nicht aufzufinden.

---

[1] **Milon fand in einer Kleie von feinem Mehl über 50% Stärkmehl, 14% Kleber, 13% Wasser und 9% Cellulose; das Uebrige sind untergeordnete Beimengungen. Da die Kleie übrigens dem Vieh gefüttert wird, geht in ihr dieser Nährstoff nicht verloren, sondern kommt als Fett oder Fleisch dem Menschen wieder zu gut.**

c. Lichenin, Moosstärke. $C^{12}H^{10}O^{10}$.

In kaltem Wasser sehr wenig löslich, durch Kochen damit zu einer Gallerte verwandelt. Am besten aus dieser kochenden verdünnten Flüssigkeit durch Alkohol gefällt. Durch Jod gelblich gefärbt (wenn grün, ist gewöhnliches Amylum dabei). Es ist fraglich, ob es je von den zwei anderen Stärkmehlarten völlig frei zu erhalten ist, ja ob es überhaupt eine wohlcharakterisirte Species ausmacht, da es in verschiedenen Lichenen zum Theil nicht unwesentliche Verschiedenheiten darbietet. Auch die Art seines Vorkommens in diesen Pflanzen ist noch sehr wenig gekannt. Es wird ebenfalls im menschlichen Körper verdaut (gewöhnlich im sogenannten isländischen Moos angewandt).

d. *Paraamylum* (thierisches Stärkmehl).

Die Infusorienspecies *Euglena viridis* enthält lebend und eine Zeit lang nach ihrem Absterben eine Anzahl von kleinen Körnern, welche ihr bei ihrer grünen Färbung eine grosse Aehnlichkeit mit einer von sehr kleinen Stärkekörnern erfüllten Pflanzenzelle ertheilt. Beim Zerdrücken der Thiere treten diese Körner reichlich aus, ohne dass sie untereinander zusammenhängen. Durch Jod werden sie nicht gefärbt. Die mechanisch gereinigten, getrockneten, dann mit Aether und kochendem Alkohol behandelten Thierchen zeigen hiernach eine violette Färbung, welche sich durch ein kochendes Gemisch von Alkohol und Salzsäure wegnehmen lässt. Jetzt sind sie nur noch weisslich gelb. Während dessen tritt durch Zerreissung aus vielen dieser Thierchen der körnige Inhalt heraus; durch Baumwollengewebe lassen sich die Körner mit Wasser durchdrücken, während die Hüllen zurückbleiben. Sie lösen sich jetzt in Kali und werden durch Salzsäure daraus als eine opalisirende Gallerte ausgeschieden.

Die Körnersubstanz ist in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich; auch beim Kochen äussern diese Flüssigkeiten keine Wirkung darauf. Sie ist im reinen Zustand weiss, wie Weizenstärke, nur sind die Körner kleiner. Sind sie vorher durch Kali verändert, so stellen sie unregelmässige, gummiähnliche Stückchen dar, die zähe sind und beim Verbrennen nach Zucker riechen; ihre Kohle ist leicht verbrennlich. In Ammoniak sind sie unlöslich, ebenso in Salzlösungen, überhaupt ist die Substanz durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien der Cellulose verwandt.

Die auf obige Weise durch Kali gereinigte Substanz besteht aus $C^{12}H^{10}O^{10}$; Gottlieb nennt sie Paraamylum; durch Kochen mit verdünnten Säuren liefert sie nur schwierig etwas Zucker, durch Diastase gar nicht. Dagegen lässt sie sich rasch auflösen und in gährungsfähigen Zucker überführen, wenn man sie mit überschüssiger rauchender Salzsäure kocht; durch höhere Temperatur kann sie in eine Art Gummi verwandelt werden; mit Salpetersäure erzeugt sie Kleesäure.

Die physiologische Bedeutung dieser Körner besteht darin, dass sie Keime sind, welche nach dem Absterben des Thiers sich selbstständig entwickeln können; durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse erhalten sie sich lang, daher sie für Erhaltung der Species sehr wichtig sind. — Wenn die von Gottlieb nach vorstehenden Angaben untersuchten Organismen in der That Infusorien und nicht etwa Pflanzen waren, so ist das mitgetheilte Resultat von hohem

Interesse; es darf übrigens weniger Wunder nehmen, seit in niederen Thieren ächte Cellulose, und wiederum in Pflanzensamen Milchzucker aufgefunden worden ist.

3te Gattung: Zucker.

Alle ächten Zuckerarten sind in Wasser löslich und der geistigen Gährung fähig (direkt oder durch die Zwischenstufe des Traubenzuckers). Nie organisirt; von süssem Geschmack.

Sie kommen besonders im Pflanzenreich sehr verbreitet vor, einige auch im Thierreich, und werden aus den übrigen Kohlenhydraten meist leicht gebildet; dagegen es nur ganz selten gelingt, sie künstlich in andere neutrale Kohlenhydrate wieder zu metamorphosiren (doch z. B. Zucker in Schleim). Es ist nicht genau bestimmt, ob sie für das Pflanzenleben mehr den Anfang oder das Endglied in der Reihe dieser Familie bilden.

a. Rohrzucker. $C^{12}H^{10}O^{10} + 2$ aq., wenn krystallisirt; in Verbindung mit Basen (meist) $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, wird durch Kochen mit Alkalien sehr schwer, durch Kochen mit Säuren sehr leicht umgewandelt. Luftbeständig, sehr süss, in $\frac{1}{3}$ kaltem Wasser löslich; noch nicht künstlich dargestellt. Existirt auch in einer amorphen Modifikation (Gerstenzucker). Bei 210—220^0 bildet sich Caramel $C^{12}H^9O^9$, welcher die Gährungsfähigkeit und Krystallisirbarkeit verloren hat. Beim Zerklopfen leuchtet der Rohrzucker im Dunkeln. — Die Rohrzucker-Lösung lenkt den Lichtstrahl nach rechts ab; durch längeres Kochen mit Wasser geht diese Fähigkeit verloren, und damit die, zu krystallisiren. Alkalien verlangsamen, Säuren beschleunigen diese Umwandlung.

Er verbindet sich mit Basen (CaO, BaO u. s. w.) zu sogenannten Saccharaten. Seine Kalkverbindung z. B. besteht aus $C^{12}H^{11}O^{11} + CaO$. Die Verbindung des Rohrzuckers mit Kochsalz ist krystallinisch und zerfliesst an feuchter Luft; die Gegenwart von ClNa in dem Zuckersaft kann ziemliche Verluste an krystallisirbarem Zucker veranlassen, indem diese Zuckerverbindung in den Syrup übergeht. Die alkalinische Zuckerlösung löst manche schwere Metalloxyde auf, daher diese durch Alkalien bei Gegenwart von Zucker nicht gefällt werden. Verschiedene Oxyde werden durch kochende Zuckerlösung, besonders bei Gegenwart von fixen Alkalien, langsam reducirt. Rohrzucker findet sich hauptsächlich im Zuckerrohr, Runkelrüben, Ahorn, in den Maisstengeln, in verschiedenen Wurzeln, in den Kürbissen, Palmen, Nektarien u. s. w., doch lange nicht so verbreitet als der Frucht- und Trauben-Zucker; vielleicht erleidet er schon in den Pflanzen selbst meistentheils (z. B. durch organische Säuren) die Umwandlung in Traubenzucker. Wo und wie der Rohrzucker entsteht, ist völlig unbekannt. Er lässt sich auf keine Weise aus anderen Kohlenhydraten erhalten.

Seine concentrirte Lösung ist ein wichtiges Präservationsmittel für Früchte u. s. w. Bei der Verdauung wird er wohl in Traubenzucker umgewandelt und als solcher im Blute verbrannt. Bei direkter Injektion in's Blut wird hier kein Traubenzucker gebildet, und der Rohrzucker überhaupt nicht zersetzt, sondern durch die Nieren wieder abgeschieden (Percy).

Rohrzuckerfabrikation:

Das Zuckerrohr, welches in beiden Indien kultivirt wird, enthält in seinen Stengeln etwa 18% Zucker, 10 Cellulose und Beimengungen, und 72% Wasser. Das Auspressen des Safts aus dem lockeren Zellgewebe geschieht durch eiserne Walzen, doch sehr unvollständig, so dass nahezu die Hälfte des Safts verloren geht. Der ausgepresste Rückstand (Bagasse) wird nach dem Trocknen als Brennmaterial benützt, und seine Asche den Zuckerfeldern zurückgegeben. Der saure und eiweisshaltige Saft muss möglichst schnell mit etwas Kalkhydrat versetzt und bis 70° erhitzt werden, um das Eiweiss zu gerinnen. Der Schaum, welchen das Gerinnsel bildet, klärt den Saft, der abgeschäumt, mit einem Heber abgezogen, und wo irgend thunlich, in luftleergepumpten Kesseln (Howard's Methode) bis zum Krystallisationspunkt eingedickt wird. Im luftverdünnten Raume geht das Abdampfen bei viel niedrigerer Temperatur vor sich, und dadurch wird grösstentheils die Verwandlung des Rohrzuckers in nicht krystallisirbaren Schleimzucker verhindert, die beim Abdampfen bei 100° grossen Verlust verursacht. Der hinreichend eingedickte Saft wird in Fässer gebracht, deren Boden mit grobporösen Stoffen verstopft ist; allmählig erstarrt dann der Rohrzucker in gelben körnigen Massen (Muskowade), während der braune Syrup (Melasse) abläuft. Die Melasse dient durch Gährung zur Rumfabrikation, dessen Arom buttersaurer Aether ist, dann zur Bierbrauerei, Lebküchnerei u. A.

Das sogenannte Raffiniren hat den Zweck, die dem Rohrzucker noch beigemischten Stoffe, wie Schleimzucker, Humussubstanzen u. s. w. zu entfernen. Es geschieht am besten durch Schmelzen des Rohrzuckers in Wasserdampf, Vermischen mit 4% thierischer Kohle und $^1/_2$% Ochsenblut und schnelles Aufkochen. Das gerinnende Eiweiss des Blutes klärt hierbei, während jene Kohle entfärbt. Nun wird durch wollene Säcke, dann nochmals durch Thierkohle filtrirt, und rasch im Howard'schen Apparat zur Krystallisation eingedampft, bis 50° erkältet und in mit gebranntem Thon verschlossenen Zuckerhutformen erkalten gelassen. Der feinste so erhaltene Zucker heisst Raffinade oder Kanarienzucker, der etwas weniger weisse: Melis. Geringere Sorten sind Lumpenzucker (vom englischen Wort lump, ein Klumpen) und Farin; man erhält sie durch Eindampfen des aus den Zuckerhutformen geflossenen Syrups. Der Kandiszucker ist der am regelmässigsten krystallisirte Zucker; man gewinnt ihn aus weniger concentrirten Lösungen durch langsame Krystallisation in kupfernen, mit Fäden durchzogenen Töpfen.

Für Europa ist besonders die Gewinnung des Rohrzuckers aus Runkelrüben wichtig; sie enthalten etwa 12% Rohrzucker. Werden sie dagegen auf einem mit thierischem Dünger stark gedüngten Boden gebaut, so enthalten sie oft beinahe gar keinen Zucker, dagegen viel salpetersaure Salze. Die Rüben (am besten die weisse schlesische Varietät) werden im Herbste gesammelt, in Waschtrommeln gereinigt, und dann durch einen hohlen, innen mit Zähnen versehenen Cylinder zu Brei zerrieben (nach Anderen in Scheiben zerschnitten und dann mit Wasser ausgezogen). Aus dem Brei zieht man durch Wasserdämpfe und Pressen die löslichen Bestandtheile aus. Jetzt handelt es sich um eine Hauptaufgabe des Zuckerfabrikanten, nämlich um die Abscheidung der eiweissartigen Bestandtheile des Saftes, welche sonst diesen schnell in Gährung versetzen und einen grossen Zuckerverlust veranlassen; man nennt diese Abscheidung läutern. Die

hiezu benützten Agentien sind hauptsächlich a) Säuren, welche das Eiweiss gerinnen machen, wie Schwefelsäure, oder 2fach schwefligsaurer Kalk (Melsens), der durch seine Säure das Eiweiss koagulirt, überdiess aber durch Absorption des O der Luft als gährungswidrige Substanz wirkt, und die Bildung von färbenden Stoffen verhindert; b) des Gerbstoffs oder c) gewisser Salze (Bleizucker), welche mit Eiweiss unlösliche Verbindungen eingehen; endlich d) des Erhitzens mit Kalkmilch auf 60—70° (am besten mit Wasserdampf). Um bei der Anwendung von Kalk diesen nachher vollständig zu entfernen, hat man Schwefelsäure, Kohlensäure, Pectinsäure u. A. anempfohlen, lauter Stoffe, welche den Zuckerkalk zersetzen und mit dem Kalk schwerlösliche Verbindungen eingehen.

Ist der Saft vom Eiweiss befreit, so wird er durch das Dumont'sche Filter, welches grobgepulverte Knochenkohle enthält, heiss filtrirt, und wieder im luftverdünnten Raume abgedampft; nach gehöriger Concentration abgekühlt und in den Hutformen, welche mit der Spitze nach unten gekehrt sind, der Krystallisation überlassen. Nach 2—3 Wochen ist das Festwerden beendigt, und es wird jetzt der noch von den Zuckerkrystallen eingeschlossene Syrup dadurch entfernt, dass man auf die Form obenauf mit Zuckerlösung befeuchteten Thon bringt, dessen Wasser allmählig den Zucker durchrieselt und den löslicheren Syrup mit sich herauswascht (sog. Decken).

Nach der Schützenbach'schen Methode werden die Rüben in Scheiben geschnitten und auf Drahtschiebladen durch künstliche Wärme getrocknet. Die Rübe verliert hiebei 80—84% Gewicht und lässt sich dann beliebig lange aufbewahren, so dass bei dieser Methode die Fabriken das ganze Jahr hindurch arbeiten können, und sich nicht alle Arbeit auf eine bestimmte Jahreszeit zusammendrängt. [1]) Die Schnitten werden gemahlen, dann mit Wasser ausgezogen und filtrirt; so erhält man einen Saft, der meist 40% Zucker sogleich enthält, während der Saft der frischen Rüben kaum 7% einschliesst. Man erspart also hier am Abdampfen einen Theil des Brennmaterials, das man zum Trocknen verwendet hatte. Trotz dieser Vortheile ist im jetzigen Augenblicke das Schützenbach-sche Verfahren ziemlich aufgegeben, weil das Trocknen zu viel Brennmaterial kostet, wenn es rasch und vollkommen im Grossen ausgeführt werden soll.

Man prüft den Rohrzucker auf eine Verfälschung mit Traubenzucker, welche immer häufiger vorkommt, indem man ihn mit kaustischem Kali erwärmt; ist Traubenzucker da, so wird die Lösung gelb bis roth. Der hohe Grad von Löslichkeit und Süssigkeit geben ebenfalls einige Anhaltspunkte zur Prüfung. Es existirt noch keine ganz genaue Methode zur quantitativen Trennung des Traubenzuckers vom Rohrzucker. Péligot hat dazu den Kalk vorgeschlagen, mit welchem beim Kochen mit Rohrzucker und Wasser der letztere eine lösliche Verbindung ohne Zersetzung eingeht, während der Traubenzucker sich schnell in Säuren verwandelt. Der Saccharometer von Soleil beruht darauf, dass der Rohrzucker den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, der Traubenzucker nach links ablenkt; je stärker die Drehung nach rechts, um so reicher ist der Zucker an Rohrzucker. Auf Kalk und andere unorganische Beimengungen wird durch Einäschern untersucht.

---

[1]) Neuester Zeit hat man auch vorgeschlagen, durch Gerbstoff die eiweissartige Materie aus dem Rübensaft zu entfernen, um letzteren als solchen aufbewahren zu können.

Des bis 210^0 erhitzten braun gewordenen Zuckers, Caramel, der aber 1 Atom seines H und O verloren hat, bedient man sich zur Färbung von Weinen und Liqueuren, weil er sich mit schön rothbrauner Farbe in diesen Flüssigkeiten löst. Ausserdem als Zusatz zu Saucen, in der Konditorei u. s. w.

Bei der Destillation von Stärke oder Zucker mit wasserfreiem Kalk bildet sich nach Frémy und Gottlieb hauptsächlich Aceton und Metaceton. Schwarz fand übrigens in dem Destillat eine ganze Reihe flüchtiger Körper, als deren allgemeine Formel $C^n H^{n-3} O^3$ sich erwies; vier der letzteren sind im isolirten Zustande dargestellt, und stehen mit den fetten Säuren in Verbindung; wir werden beim Metaceton weitläufig darauf zurückkommen.

b. Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12} + 2$ aq.

Syn.: Honigzucker (zumTheil); Harnzucker; Stärkezucker; Krümmelzucker.

Weiss, weniger süss als Rohrzucker, in $1\frac{1}{3}$ seines Gewichts kalten Wassers löslich, krystallisirt meist undeutlich (warzig oder krümmelig). Ist vielleicht die einzige direct gährungsfähige Zuckerart, in welche vor ihrer geistigen Gährung die anderen alle übergehen. Durch Alkalien schnell umgeändert, dagegen sehr wenig durch Säuren verändert. Reducirt $\dddot{S}\,\dot{C}u$ mit Kalilösung schon bei geringem Erwärmen zu Kupferoxydul, was beim Rohrzucker nicht der Fall ist. Längere Zeit bis 100^0 erhitzt, verliert er 2 Atom Wasser und wird zu Fruchtzucker; bei 145^0 zu Caramel.

Er findet sich neben Fruchtzucker in sehr vielen süssen Früchten, z. B. in dem weissen pulvrigen Ueberzug der getrockneten Feigen und Zwetschen, dann im Honig, ferner im Harne und anderen *Excretis* bei *Diabetes mellitus;* im Blute, in der Leber sehr vieler Thiere. Künstlich wird er sehr leicht aus anderen Zuckerarten und den übrigen Kohlenhydraten gebildet, besonders beim Kochen mit verdünnter SO^3; so aus Stärke, Cellulose u. A. Alle gewöhnlichen Säuren, welche man dem Rohrzucker beifügt, verändern denselben, zum Theil schon in der Kälte, in Traubenzucker. Der sogenannte Schwammzucker ist ein Gemenge von Mannit und Traubenzucker; der geschmacklose Harnzucker nach Bouchardat eine Verbindung von Harnstoff mit Traubenzucker.

Mit Kochsalz liefert diese Zuckerart eine in 6seitigen grossen Pyramiden krystallisirende Verbindung von folgender Zusammensetzung: $Cl\,Na + C^{24}\,C^{24}\,H^{24} + 2$ aq. Die Krystalle sind hart und luftbeständig, schmecken zugleich süss und salzig. Mit Käsestoff geht der Krümmelzucker in Milchsäure und später in Buttersäuregährung (s. später) über.

Der Traubenzucker spielt wohl in den Pflanzen, besonders beim Reifungsprocesse, eine grosse Rolle, deren Eigenthümlichkeit den anderen Kohlenhydraten gegenüber noch nicht näher bestimmt ist. Für den Physiologen ist er wichtig als ein normaler Bestandtheil des Blutes (Schmidt) und der Leber (Bérnard); (nach Aldridge auch als ein Bestandtheil des Hühnereiweisses). Bei der Aufnahme von stärkmehlhaltiger Nahrung entsteht immer Traubenzucker im Magen oder Darm unter Mitwirkung des Speichels und verschiedener stickstoffhaltiger Materien. Da er unter normalen Verhältnissen in den Auswurfsstoffen nicht mehr erscheint, so muss er im Blute Zersetzungen erleiden; wahrscheinlich verbrennt er in letzter Reihe zu CO^2 und HO; die Zwischenprodukte sind aber nicht nachzuweisen.

Am meisten besprochen, mit einer reichen Schaar von Hypothesen ausgestattet, ist das Kapitel von der krankhaften Bereitung und Abscheidung von Traubenzucker im menschlichen Körper. Er ist in dem Symptomencomplexe, den man gewöhnlich *Diabetes mellitus* nennt, im Harne, im Speichel, im Schweiss, Bronchialschleim, Ohrenschmalz und in Exsudaten aufgefunden worden, ausserdem natürlich im Blute und in den ersten Wegen. Das Blut scheint in den ersten Stunden nach der Verdauung am zuckerreichsten.

Rücksichtlich der Stoffe, aus welchen in der genannten Krankheit der Traubenzucker in oft so überraschender Menge gebildet wird, sind *a priori* und erfahrungsgemäss die Kohlenhydrate in's Auge zu fassen. Ihre Umwandlung in Traubenzucker lässt sich schon im Laboratorium so allgemein und zum Theil auf so mannigfache Weise erzielen, und sie machen auf der anderen Seite einen so bedeutenden Theil der gewöhnlichsten Nahrungsmittel des Menschen aus, dass an ihrem überwiegenden Beitrag zur menschlichen Zuckerfabrikation nicht gezweifelt werden kann. Ohnediess gehen nachweisbar schon unter normalen Umständen manche Kohlenhydrate im Magen und Darm [1]) in Traubenzucker über. Dagegen ist der Streit darüber noch nicht erledigt, ob nicht auch andere Nahrungsmittel, Fette und stickstoffhaltige Nährstoffe, bei dieser Krankheit in Zucker übergeführt werden können. Manche Pathologen und Chemiker (selbst Berzelius) haben Gründe für die Möglichkeit der Zuckerbildung aus Proteïnstoffen beigebracht, die Wirklichkeit ist aber nirgends sicher erwiesen; von den Fetten ist bisher, als einer möglichen Quelle des Traubenzuckers, nicht einmal die Rede gewesen; auch lassen sich weder für noch gegen sie, so wenig als für oder gegen die stickstoffigen Substanzen, in dieser Frage irgend beweisende Thatsachen geltend machen. — Ueber die Art und den Ort der Umwandlung der Nahrungsmittel in Traubenzucker innerhalb des Thierkörpers ist ebenso wenig Sicheres bekannt; eine gewisse Zuckererzeugung aus amylumhaltiger Nahrung scheint beim gesunden Menschen normal vorzukommen, und schon durch die Verdauungssäfte in den ersten Wegen vor sich zu gehen. In wie weit nun bei Diabetischen diese normale Zuckerproduktion excessiv wird, oder ob sie es überhaupt wird, ist ungewiss; es ist recht gut möglich, dass nicht zu viel Zucker erzeugt, sondern nur der normal erzeugte nicht alsbald wieder zersetzt wird.

So lange alle diese Verhältnissse, der Ursprung, die Art und der Ort der Zucker-Erzeugung oder -Nichtzersetzung im menschlichen Körper so völlig räthselhaft sind, kann die Chemie auch keine sichere Therapie andeuten; am richtigsten dürfte noch möglichste Ausschliessung aller Kohlenhydrate aus der Nahrung seyn. Mialhe's Ideen von mangelnder Alkalescenz des Blutes und darauf begründeter Darreichung von Alkalien sind von sehr zweifelhaftem Werthe, zum Theil schon durch Thatsachen widerlegt.

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt er sich in Humuskörper; durch Salpetersäure in Zuckersäure und Kleesäure. Besonders bezeichnend ist sein Verhalten zu Basen; er färbt sich mit starker Kalilösung fast augen-

---

[1]) Auch im Blute findet dieser Uebergang statt: bei Injection von aufgekochter Stärke mit Wasser in die Venen bildete sich im Blute Zucker, der sich mehrere Stunden darin entdecken liess. Magendie.

blicklich gelb oder braun. Mit Kochsalz bildet er eine krystallinische Verbindung ($C^{24}H^{26}O^{26}+ClNa$ nach Péligot); bei 100⁰ verliert diese Verbindung 2 At. HO. Bei der geistigen Gährung zerfällt er folgendermassen:

$$C^{12}H^{14}O^{14} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2 + 2HO$$

Traubenzucker = 2 Alkohol + 4 Kohlensäure + 2 Wasser.

Durch Einfluss von Kalk verwandelt er sich in Glucinsäure ($C^{12}H^8O^8$), deren Salze alle in Wasser löslich sind; bei Ueberschuss von Kalk in Melassinsäure, welche schon zu den Humuskörpern (s. diese) gehört und braun aussieht.

Ueber die qualitative und quantitative Ausmittlung des Traubenzuckers und der anderen Zuckerarten wird am Schlusse ihrer Detailbeschreibung die Rede seyn.

Die Anwendung des Traubenzuckers als Versüssungsmittel in fester Form ist im Vergleich zum Rohrzucker sehr beschränkt; der Grund liegt in der Schwierigkeit, den ersteren in farblosen Krystallen darzustellen, worauf das Publikum als Beweis seiner Reinheit den grössten Werth legt; dann aber auch in dem geringeren Süssungsvermögen und der schwächeren Löslichkeit. Dagegen spielt der Traubenzucker bei der Gewinnung von geistigen Getränken, Essig u. s. w. die bedeutendste Rolle.

Darstellung des Krümmelzuckers:

Man kann, wie schon beim Stärkmehl ausgeführt wurde, aus diesem auf sehr mannigfache Weise Traubenzucker bereiten, so durch Diastase, Säuren, Kochen mit Wasser allein. Hier sollen nur die wichtigsten der im Grossen üblichen Methoden dieser Zuckerbereitung erwähnt werden. α) Methode mit Schwefelsäure: Man versetzt siedendes Wasser, dem etwa 1—2⁰/₀ Schwefelsäure beigemischt sind, mit feuchtem Kartoffelstärkmehl in kleinen Portionen, ohne das Sieden vorher zu unterbrechen, bis eine Probe durch Weingeist nicht mehr gefällt wird, d. h. bis alles Stärkegummi, das hier zuerst entsteht, in Zucker verwandelt ist; sättigt dann durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk die Säure, lässt die Flüssigkeit durch Absitzen sich klären, und zieht den durch Concentration erhaltenen Syrup (von 1,28 spec. Gew.) mit dem Heber von den Kalksalzen ab. Die weiteren Operationen sind ungefähr dieselben, wie die beim Rohrzuckersafte, nur dass er nicht in grösseren Krystallen dargestellt werden kann. Er kommt theils als Syrup, theils als feuchtkörnige Masse, endlich auch in fester Form als Pulver (Fouchard's Methode) im Handel vor. Dieser Fabrikationszweig hat sich neuerer Zeit ausserordentlich gehoben; in Frankreich werden jährlich 5 Millionen Kilogramm Kartoffelstärke dazu verbraucht. Der Stärkezucker wird angewandt zur Weingeist-, Essigbereitung, zur Verbesserung geringer Weine u. s. w. Als Versüssungsmittel hat er bedeutend geringeren Werth. Häufig enthält der im Handel vorkommende Stärkezucker noch schwefelsauren Kalk oder Schwefelsäure beigemengt; er kann wegen des letzteren Gehalts oft giftige Metalloxyde gelöst enthalten. Payen hat wegen dieser Uebelstände die Anwendung der sogenannten Diastase zur Umwandlung des Stärkmehls in Zucker sehr lebhaft empfohlen. β) Methode durch Diastase: Man erhält die Diastase in einem Auszug von gekeimter Gerste (Gerstenmalz) in Lösung und setzt dieser bei 60⁰ Kartoffelstärke zu; schon nach wenigen Minuten löst sich durch die sogenannte Diastase, über deren Beschaffenheit wir sonst fast gar Nichts wissen, der Kleister zu einer dünnen Flüssigkeit, welche Stärkegummi enthält; durch längeres Erwärmen bei 70⁰ wird dieses zu Krümmelzucker, doch bleibt immer so viel jenes Gummi's beigemengt, dass der Zucker sich meist nicht fest erhalten lässt. — Früher stellte man auch den Traubenzucker geradezu aus Trauben dar, worauf man jetzt kaum mehr zurückkommen dürfte. — Aus

dem diabetischen Harn erhält man ihn in Substanz durch Abdampfen desselben im Wasserbad, Ausziehen des Rückstands mit siedendem Alkohol, Entfärben mit Kohle und Eindampfen der Lösung.

Der Honig ist der aus den Pflanzen, besonders den Nektarien, von den Bienen gesammelte, zum Theil wohl auch in ihrem Organismus etwas umgeänderte, süsse Saft. Man unterscheidet Jungfernhonig, der aus den Waben bei gelinder Wärme von selbst ausfliesst, weisslich und körnig ist, und gemeinen Honig, der durch Auspressen in der Wärme erhalten wird, gelb oder bräunlich und dickflüssig ist. Bei längerem Aufbewahren scheidet sich daraus gewöhnlich unreiner Krümmelzucker in fester Form ab, die durchsichtige darüber befindliche Flüssigkeit enthält hauptsächlich Fruchtzucker (nach Soubeiran noch eine dritte, links ablenkende Zuckerart, welche unkrystallisirbar ist und nicht in Krümmelzucker umgewandelt werden kann). Gewisse Pflanzen, von denen die Bienen in manchen Gegenden den Honig sammeln, können demselben nach alter Erfahrung öfters giftige Eigenschaften ertheilen, so Eisenhut *(Aconitum)* und Schneerosen *(Rhododendron)*. Mehlbeimischung lässt sich durch Weingeist entdecken, wobei der Rückstand, mit Wasser gekocht kleistrig, und durch Jod blau wird. Zusatz von Stärkesyrup macht ihn weniger süss und verursacht oft Schwefelsäure-Reactionen (in Folge der Bereitungsart des ersteren).

In ***Eucalyptus mannifera*** befindet sich nach Thompson und Johnston eine dem Traubenzucker isomere Zuckerart ($C^{12}H^{14}O^{14}$). Anderson fand in einer australischen Mannasorte (von *Eucalyptus dumosa*) eine diesem Zucker ähnliche Substanz, welche aus den Blättern ausschwitzt, und den Eingeborenen als Nahrungsmittel dient. Diesem Zucker ist hier Inulin und Stärke beigemischt. Ihr Zucker löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus nicht; er ist dem Traubenzucker sehr ähnlich, nicht krystallisirbar und geht mit Hefe schnell in geistige Gährung über.

c. Fruchtzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Glykose nach Einigen, nach Anderen wird auch Traubenzucker hierunter verstanden; Schleimzucker.

Unkrystallisirbarer, sehr süsser, das polarisirte Licht stark nach links ablenkender Zucker, der unter allen Zuckerarten in Alkohol am löslichsten ist (worauf meist seine Gewinnung beruht) und sonst dem Traubenzucker am nächsten steht. Von Manchen wird er nicht als eigene Zuckerart anerkannt. Zuweilen scheint er fähig, 2 Atome HO aufzunehmen und sich in Traubenzucker umzuwandeln. Er findet sich in den meisten süssen Früchten, im flüssig bleibenden Theil des Honigs. Entsteht aus Inulin, Rohrzucker und Traubenzucker unter verschiedenen Verhältnissen, oft allein schon bei längerem Kochen mit Wasser; vielleicht ist auch er direct gährungsfähig. Uebrigens gibt es nach Ventzke auch einen nach rechts ablenkenden unkrystallisirbaren Zucker (Dextrinzucker) [1]), ein Mittelglied zwischen Dextrin und Traubenzucker. Ueberhaupt dürften dem Schleimzucker (unkrystallisirbaren Zucker) wohl kaum je fremde Beimengungen fehlen.

---

[1]) Dubrunfaut's Glykose de Malt.

d. Milchzucker, *Lactine.* $C^{12}H^{10}O^{10} + 2$ aq.

Krystallisirt in weissen vierseitigen Säulen; sehr hart, zwischen den Zähnen knirschend; schmeckt schwach süss und sandig. In 6 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers unlöslich, aber keinen Syrup bildend. Lenkt nach rechts ab. In Alkohol löslich. Durch Erwärmen wasserfrei, bei 150° besteht er aus $C^{12}H^7O^7$. Sehr langsam der geistigen Gährung fähig (Kumiss der Baschkiren). Durch Caseïn in Milchsäure und Buttersäure übergehend. Mit verdünnten Säuren behandelt geht er in Traubenzucker über. Durch Salpetersäure liefert er (als Ausnahme von den anderen Zuckerarten) Schleimsäure (neben Kleesäure).

Er kommt im Pflanzenreich in den Eicheln, und vielleicht vielen anderen Samen mit fleischigen Samenlappen vor; hauptsächlich aber in der Milch der Säugethiere und im bebrüteten Hühnerei. Dumas fand keinen Milchzucker in der Milch von Thieren, die ausschliesslich mit Fleisch gefüttert wurden; dagegen Bensch auch bei solcher längere Zeit fortgereichter Kost, doch nimmt dabei der Gehalt der Milch an Zucker jedenfalls ab. Mitscherlich u. A. haben ihn vergeblich im Blute gesucht, obgleich 1% davon, absichtlich letzterem beigemischt, darin noch nachweisbar war. Nach Prout findet er sich auch in der Amniosflüssigkeit der Kuh. Zuweilen wird er auch von der männlichen Brustdrüse abgesondert. Es ist desshalb rücksichtlich seiner Entstehung im Thierkörper nicht unwahrscheinlich, dass er in der Brustdrüse gebildet werde (vielleicht aus Krümmelzucker).

Dargestellt wird er aus der Milch, deren grösster Theil Caseïn und Butter vorher entfernt worden ist, also aus den Molken, durch Abdampfen und Umkrystallisiren. Beim Sauerwerden der Milch verwandelt er sich in Milchsäure: $C^{12}H^{10}O^{10} + 2$ aq. $= 2\,C^6H^6O^6$, d. h. 2 At. Milchsäure.

Vielleicht nützt er dem Säugling namentlich durch die Leichtigkeit, mit der er in Milchsäure übergeht, die ja jetzt so allgemein im menschlichen Körper (in der Muskelflüssigkeit, im Magensaft u. s. w.) nachgewiesen worden ist. Caseïn wird durch Magenschleimhaut nicht koagulirt, wenn nicht Milchzucker dabei ist. Das von Braconnot entdeckte Vorkommen von Milchzucker in den Cotyledonen der Pflanzensamen ist besonders desshalb interessant, weil er sicher hier beim Keimungsprocess eine Rolle spielt, und eine Analogie zwischen der ersten Nahrung der Pflanzen, der Säugethiere und Vögel herstellt; es findet sich auf diese Art in den Pflanzensaamen Milchzucker neben Caseïn oder Eiweiss, wie in der Milch oder im bebrüteten Hühnerei.

Nach Wiggers kommt noch im Mutterkorn (einer Degeneration gewisser Samen, besonders des Roggens) eine eigenthümliche, krystallisirbare Zuckerart vor. Den Inosit können wir nicht zu den Zuckerarten stellen, weil er der geistigen Gährung nicht fähig ist. Wir werden ihn später in einem Zusatz zu den Kohlenhydraten besprechen.

Anhang: Die Zuckerproben.

Sie gelten, wo nicht Besonderes beigefügt ist, hauptsächlich für den Traubenzucker, zum Theil auch zur Unterscheidung der einzelnen Zuckerarten von einander. Das Nähere ergibt sich aus der vorangehenden Schilderung der letzteren von selbst.

1. Darstellung des Zuckers in Substanz.

Hierbei ist wichtig, nicht in der Kochhitze abzudampfen, weil leicht dabei Umsetzungen und Verlust der Krystallisirbarkeit stattfinden. Das Mikroskop darf bei sehr kleinen Mengen von Zuckerkrystallen nicht vergessen werden. Die Beschaffenheit des rein gewonnenen Zuckers lässt dessen Art erkennen.

2. Geschmack.

Kann sehr täuschen. Sehr viele Substanzen, wie viele Bleisalze, Glycinerdesalze, Mannit, valeriansaure Salze u. s. w. schmecken oft sehr süss.

3. Einleitung der weingeistigen Gährung.

Geht direct bei Trauben- und Fruchtzucker durch Hefezusatz und günstige Temperatur. Die Menge der entwickelten Kohlensäure gibt einen Anhaltspunkt zur Mengenbestimmung des Zuckers. Bei anderen Zuckerarten ist es zweckmässig, dieselben z. B. durch Kochen mit verdünnten Säuren vorher in Traubenzucker überzuführen.

4. Hefenzellenproduktion (bei Nr. 3).

Sehr oft gähren solche zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie sie zur Untersuchung kommen, von selbst, indem sie stickstoffhaltige Substanzen als Material zur Hefenbildung schon enthalten. Uebrigens treten auch ohne Zuckergehalt in manchen Flüssigkeiten, z. B. im Harne, nicht selten sehr ähnliche Pilzbildungen auf.

5. Erhitzen mit Kali: (Probe von Moore).

Das Kali muss sehr concentrirt angewandt werden, und färbt dann Traubenzucker und Milchzucker gelbbraun. Rohrzucker muss vorher in Traubenzucker übergeführt worden seyn. Beim Zusatz von Säure entwickelt sich aus der braungefärbten kalischen Flüssigkeit ein eigenthümlicher, stechender Geruch.

6. Erwärmen mit Kupfervitriol und Kali: Trommer's Probe.

Am besten wird zuerst die Kupferlösung zugefügt, und dann überschüssige Kalilösung, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder gelöst ist; hierauf erhitzt man, wobei das Cu O zu rothbraunem Cu^2 O reducirt wird. Diese Probe ist vortrefflich zur Auffindung des Traubenzuckers. Gut ist es, bei Vermuthung von Rohrzucker diesen vorher in Traubenzucker umzuwandeln. Barreswill hat eine quantitative Methode hierauf begründet (durch Messung der zuzusetzenden Flüssigkeit, welche eine bestimmte Menge von weinsaurem Kupferoxydkali enthält). Uebrigens reduciren auch andere Substanzen das Cu O in ähnlicher Weise, z. B. arsenichte Säure, Para- und Metapectin (Frémy und Andere).

7. Abdampfen mit sehr verdünnter $\dddot{S}$. Runge.

Die Abdampfung wird auf dem Wasserbad vorgenommen, dabei entsteht besonders bei Rohrzucker alsbald ein schwarzer Fleck, sehr langsam und kaum bemerklich bei Traubenzucker. Aber auch Amylum und andere Substanzen werden hierbei leicht schwarz.

8. Rothe Färbung mit Bilin (oder geradezu Galle) und Schwefelsäure: Pettenkofer.

Hierbei dürfen keine andere Kohlenhydrate vorhanden seyn; etwa anwesendes Albumin muss zuerst entfernt werden. Die Schwefelsäure soll concentrirt genommen werden. Ausserdem ist die Probe nicht ganz zuverlässig (van den Broek). Auch Proteïnkörper und ebenso Elain liefern mit Zucker und Schwefelsäure eine rothe Färbung.

9. Ablenkung des polarisirten Lichts.

Verschieden je nach den Zuckerarten; überdiess äussern noch sehr viele andere Stoffe ähnliche Wirkungen, so das dem Zucker so nahe stehende Dextrin.

10. Reduction der Chromsäure zu grünem Chromoxyd; Hünefeld.

Findet bei sehr vielen anderen organischen Stoffen ebenso gut statt.

11. Fähigkeit des Zuckers, mit Chlornatrium zusammen zu krystallisiren.

Doppelt sechsseitige Pyramiden neben Octaëderzwillingen; erstere bestehen aus gleichen Aequivalenten von Traubenzucker und Cl Na (Schmidt). Viele andere Stoffe (wie Harnstoff, Gummi etc.) lassen auch das ClNa in Octaëdern anschiessen.

12. Kochen mit Salzsäure und Bildung von Humuskörpern: Reich.

Die Schwärzung gelingt namentlich beim Traubenzucker gut (im Harn; nach Einigen nicht gut im Blut). Rohrzucker wird übrigens beim Kochen mit der Säure von selbst zu Traubenzucker.

13. Probe von Maumené:

Man taucht Wollenmerino in eine Lösung von Zinnchlorid und trocknet das Zeug im Wasserbad. Lässt man darauf einen Tropfen einer zuckerhaltigen Flüssigkeit fallen und erhitzt über einem Licht, so entsteht ein schwarzer Fleck (bei Zucker oder sonstigen Kohlenhydraten). Die Erfahrung hat über den Werth dieser neuvorgeschlagenen Probe noch nicht entschieden.

4te Gattung: Gummiarten und Pflanzenschleime.

Durch das Dextrin Uebergang zu dem Amylum und Traubenzucker; rücksichtlich ihrer Bildung von Schleimsäure (durch Salpetersäure) Annäherung an den Milchzucker.

Alle diese Stoffe stellen mit Wasser schleimige Flüssigkeiten dar, die entweder ächte Lösungen sind, oder aufgequollene, eigenthümlich durch imbibirtes Wasser aufgeweichte, aber nicht filtrirbare Massen. Durch Schmidt sind sie ganz allgemein als Kohlenhydrate nachgewiesen. In der Natur kommen sie immer mit anorganischen Basen und Salzen vermengt vor. Sie sind nie krystallisationsfähig, wohl auch nie organisirt. Alle geschmack und geruchlos; neutral, in Alkohol und Aether unlöslich; durch Jod nicht gefärbt werdend.

Durch Salpetersäure geben sie gewöhnlich Schleimsäure (daher deren Name); Ausnahme das Dextrin (das nur Oxalsäure liefert). Ihre Lösungen oder Halblösungen eignen sich sehr dazu, gewisse Substanzen mit Wasser mischbar zu machen oder in Suspension zu erhalten (daher zum Mischen von Fetten, Harzen mit Wasser sehr brauchbar, Emulsionen bildend). Längeres Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt sie in eine Art Dextrin, dann in Traubenzucker. Im reinen Zustande farblos; den polarisirten Lichtstrahl nicht ablenkend (ausser Dextrin).

Sie kommen theils als Lösungen in den Zellen, theils als Anhäufungen in eigenen Behältern (grossen Gummigängen etc.) vor, besonders in den Mimosen, Cycadeen u. s. w.; dann in der Epidermis verschiedener Samen. Oft fliessen sie von selbst aus den Pflanzentheilen aus, andere werden durch Auswässern, Auskochen der gummihaltigen Organe gewonnen. Häufig finden sie sich in der Natur selbst mit Harzen und ätherischen Oelen gemengt (Schleimharzsäfte).

Ihre scharfe Charakterisirung im Einzelnen möchte gegenwärtig unmöglich seyn, so vielfach sind die hier vorkommenden Mittelstufen, so häufig sind sie unter einander und mit fremden Stoffen gemengt, und dadurch in ihren Eigenschaften modificirt. Besonders dürften sie schwer von Proteïnsubstanzen, Farbstoffen, Stärkmehl, gewissen Salzen und Zuckerarten völlig zu reinigen seyn.

Gegenwärtig wird sehr allgemein den hierher gehörigen Körpern, mit Ausnahme des Dextrins, nur eine höchst untergeordnete pflanzen-physiologische Bedeutung zugeschrieben, ja sie werden vielfach als blosse Excrete des Pflanzenlebens betrachtet. Es ist fraglich, ob diese Ansicht wirklich die richtige ist. Jedenfalls kommen Schleime vor, die eine grössere Wichtigkeit haben müssen, so z. B. der homogene Schleim in den Orchideenknollen, der in Stärkmehl überzugehen scheint.

Schleiden hält die Zellenwand der meisten Fucoideen, des Albumens der Cäsalpineen, und zum Theil des sogenannten *albumen corneum* für dieselbe Schleimsubstanz (Gelin, Carraghen) wie den Salepschleim. Offenbar finden hier vielleicht unmerkliche, jedenfalls sehr schwer bestimmbare Uebergänge statt zwischen Pflanzenschleim, Cellulose und Amylum.

Als hergebrachte, wenn auch wenig befriedigende Eintheilung gibt man die folgende:

A. in Wasser lösliches Gummi: a. Dextrin. b. Arabin;

B. in kaltem Wasser bloss aufquellendes Gummi: Cerasin, Bassorin, Pflanzenschleim.

a. Dextrin. (Syn. Stärkegummi, Leiokom, Gommeline.)

Es steht unter den Gummiarten sehr isolirt, indem es sich in vielen Punkten so ausserordentlich dem Traubenzucker nähert. In kaltem Wasser leicht löslich; seine Lösung lenkt stark nach rechts ab (daher der Name) und reducirt schwefelsaures Kupferoxyd mit Kali sehr leicht zu Oxydul (wie Traubenzucker). Durch essigsaures Bleioxyd wird es gefällt. Sehr leicht in Traubenzucker übergehend. Bildet sich aus Stärkmehl durch Erhitzen für sich (bis 160^0) oder mit verdünnten Säuren, ferner durch Diastase und durch die verschiedensten thierischen Flüssigkeiten (auch wässrige Auszüge aus Parenchymen), wobei meist ein Theil sogleich in Zucker übergeht. Bei der Stärkmehlverdauung lässt es sich neben Zucker in den Darmsäften (bis zum Dickdarm), in den Venen des Darms und im Blute so lange nachweisen, bis dieses in die Lungen tritt, nachher nicht mehr. Offenbar spielt es dieselbe Rolle wie Traubenzucker im Thier- und Pflanzenkörper, in welche Zuckerart es ohnediess am leichtesten übergeht.

b. Arabin. $C^{12}H^{10}O^{10} + aq.$ Der in Wasser lösliche Theil verschiedener Gummiarten, besonders im arabischen Gummi. Wird aus seiner Lösung durch kieselsaures Kali gefällt und durch Borax gleichsam koagulirt. Unterscheidet sich, wie die anderen Gummiarten, wesentlich vom Dextrin dadurch, dass es mit Salpetersäure Schleimsäure bildet, und Kupfervitriol mit Kali nicht reducirt.

c. Von den in Wasser bloss aufquellenden Gummiarten sind zu erwähnen das Bassorin (im Traganth u. s. w.), das Cerasin, und namentlich der Schleim, der in gewissen, senkrecht auf den Hüllen mancher Samen aufgelager-

ten Zellen abgelagert ist, beim Zusammenbringen mit Wasser aufquillt (durch Endosmose), die Wandungen sprengt, und so lange Wasser aufnimmt, bis die Contouren unter dem Mikroskop nicht mehr sichtbar sind (Schmidt). Hierher gehört z. B. der Schleim der Quittenkerne, des Flohsaamens u. s. w. Alle diese Substanzen scheinen die Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$ bei 100⁰ zu besitzen; bei 130⁰ verlieren sie 1 Atom HO.

Technische Bemerkungen über die Gummiarten.

Darstellung und Anwendung des Dextrins:

5 Theile Wasser und 1 Theil Schwefelsäure werden erhitzt, dann in kleinen Portionen 4 Theile feuchter Kartoffelstärke dazu gebracht, und auf 90⁰ erwärmt, bis die Masse dünn-flüssig geworden ist. Jetzt wird das Erwärmen sogleich unterbrochen (weil sonst Zuckerbildung), mit Kreide neutralisirt, filtrirt und abgedampft, bis die Masse beim Erkalten gallertig wird.

Die Darstellung auf trockenem Wege geschieht durch Rösten des Stärkmehls in eisernen Trommeln, aber wohl viel leichter durch Erwärmen einer mit Wasser und sehr wenig Salpetersäure befeuchteten Stärkemasse. — Das Dextrin erfährt eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Färberei und beim Zeugdruck, wo es ein theureres und ausländisches Erzeugniss, das arabische Gummi, völlig ersetzt. Es kommt gegenwärtig in dreierlei Formen in Handel: als Syrup; in der unveränderten Form des Stärkmehls, nur etwas gefärbt; selten in kleinen durchsichtigen Stückchen. Ausserdem findet es sich im Bier, und dient endlich noch zu den inamoviblen Verbänden in der Chirurgie, und beim Leimen des Papiers.

Der Traganth, Eibischschleim und der Salep (Knollen von Orchideen) dienen wie arabisches Gummi, Leinsamen, Quittenschleime u. A., theils in der Arzneikunde (bei Reizzuständen der Darmschleimhaut, Diarrhoëen) theils zum Kleben, Appretiren, in der Zuckerbäckerei etc.

Das Malzen des Getreides.

Sein Zweck ist: durch Einleitung des Keimungsprocesses eine Substanz, Diastase (siehe unten) zu erzeugen, die, wie wir früher gesehen haben, in sehr energischer Weise Stärkmehl in Dextrin und Zucker überführt. Die Keimung wird im Grossen erzielt durch Einweichen der Samen [1]) und nachheriges Aufschichten in Haufen, wo unter Wärmeentwicklung das Keimen beginnt. Durch Umschaufeln u. s. w. verhindert man zu starke Selbsterhitzung. Wenn das Würzelchen etwa die Länge des Korns erreicht hat, so unterbricht man die Keimung durch schnelles Trocknen, weil sonst das Dextrin und der Zucker bei der Ausbildung der Keimpflanze zerstört würde. Geschieht das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man das Luftmalz, geschieht es in erhöhter Temperatur, das Darrmalz. In diesem Malze ist nur erst ein Theil des Stärkmehls in die löslichen Formen des Dextrins und Zuckers übergegangen, und es bildet jetzt das Material zur Bereitung der Bierwürze. Zu der Gewinnung dieses Auszugs wird das Malz zuerst geschroten (zerkleinert), dann mit Wasser bis 72⁰ erwärmt (sogenannte Maische), wobei die Diastase vollends den grössten Theil des noch unverwandelten Stärkmehls in Dextrin und Zucker umändert und beide letztere Materien in Lösung kommen. Der dabei sich absetzende

---

[1]) Man kann alle stärkmehlreichen Pflanzentheile zur Malzbereitung verwenden; am gewöhnlichsten wird dazu Gerste genommen, neuerer Zeit mit Vortheil auch die Kartoffel (neben Gerstenmalz).

unlösliche Theil besteht aus Cellulose (Hüllen der Körner) mit viel Kleber, geronnenem Pflanzeneiweiss, und einem wechselnden Gehalt von unverändertem Stärkmehl. Er heisst Malzteig, und ist ein sehr empfehlenswerthes Mehlsurrogat beim Brodbacken. Die so erhaltene Dextrin- und Zuckerlösung (Würze) wird möglichst schnell in's Sieden gebracht, um alles Pflanzeneiweiss abzuscheiden und die nöthige Concentration der Flüssigkeit herbeizuführen; dabei wird der Hopfen[1]) zugesetzt (2 Pfd. auf 100 Pfd. Malz), dann das Kochen beendigt, die Würze abgelassen und durch Stroh filtrirt. Jetzt ist sie zur Biergährung fertig, die beim Alkohol abgehandelt werden soll.

Es dürften sich wohl hier am geeignetsten einige Bemerkungen anschliessen über die chemischen Vorgänge bei der Keimung.

Die Bedingungen zur Keimung der Saamen sind chemischer Seits ganz dieselben wie die zur Verwesung, nämlich Sauerstoff, Feuchtigkeit und eine gewisse Temperatur. Ausserdem einige Verhältnisse, die in dem Saamen selbst liegen, die vollkommene Reife und nicht zu hohes Alter desselben (bei letzterem übrigens finden ausserordentliche Verschiedenheiten je nach den äusseren Umständen, und dann wieder je nach der Pflanzenart selbst statt). Nur in wenigen Ausnahmefällen scheinen auch unreife Samen (so bei einigen Gewächsen aus der Familie der Hülsenfrüchte) zur Keimung fähig, liefern aber immer schwächliche Pflanzen. Das Wasser wirkt wohl nur physikalisch, indem es die Saamensubstanzen erweicht, und dann noch als allgemeine Bedingung der chemischen Lebensthätigkeit, indem es die löslichen Stoffe in Auflösung bringt, und so ihre chemische Wechselwirkung mit den unlöslichen einleitet (nach dem alten, fast ausnahmslos richtigen Satze: die Körper wirken nur chemisch auf einander, wenn sie wenigstens theilweise flüssig sind). Dagegen ist der Sauerstoff der Luft bei der Keimung das eigentlich wirkende, den Anstoss gebende Princip. Er wird absorbirt, und an seiner Stelle unter Wärmeentbindung Kohlensäure ausgehaucht, deren Menge aber nicht genau der Quantität von verschlucktem Sauerstoff entspricht (Boussingault). Die erwachsenen Pflanzen können Kohlensäure zersetzen, nicht aber die keimenden Saamen, für die im Gegentheil die Gegenwart von viel Kohlensäure schädlich ist. Trotzdem übrigens, dass die keimenden Saamen Kohlensäure ausscheiden, werden sie verhältnissmässig nicht ärmer an Kohlenstoff, sondern sogar reicher daran, weil noch mehr Wasserstoff unter der Form von Wasser aus ihnen abgeschieden wird. Mit der Sauerstoffaufnahme beginnt eine Umwandlung in den Proteïnkörpern der Saamen, die jetzt theilweise zu einem Ferment für die Kohlenhydrate zu werden scheinen, so dass dann wahrnehmbare Umänderungen in den letzteren zum Vorschein kommen. Das Stärkmehl verwandelt sich nämlich theilweise in Dextrin und Zucker (Malz; siehe oben). Ob gerade hierbei die gewöhnlich Diastase genannte Substanz das thätige Agens ist, kann nicht ausgemacht werden, da wir die Proteïnfermente noch so ausserordentlich wenig kennen, eigentlich nur an ihren Wirkungen in ihrer Verschiedenheit erkannt haben; manches spricht dagegen, die

[1]) Die für den Bierbrauer wichtigen Theile des Hopfens sind sein ätherisches Oel, seine bittere Substanz und sein Gerbstoff. Redtenbacher hat vorgeschlagen, zuerst nur Hopfenextract zuzusetzen, und erst zuletzt in den Gährbottichen das ätherische Hopfenöl. Das sog. Lupulin besteht aus gelben Drüschen, welche auf den Hüllen der weiblichen Hopfenblüthe sich vorfinden, und die genannten werthvollen Bestandtheile des Hopfens enthalten. Das Hopfenbitter besitzt narkotische Eigenschaften.

obigen Veränderungen von der gewöhnlichen Diastase herzuleiten, so die Beobachtung, dass diese meist einer grösseren Wärme zur Aeusserung ihrer Fermentkraft bedarf (siehe übrigens unten), als sie irgend in den keimenden Saamen angenommen werden kann. Ohnediess enthalten manche Saamen kein Stärkmehl, sondern Fett (Oel), für welches wir das Ferment noch gar nicht kennen, das aber bei der Keimung ebenfalls verschwindet. Während dieser chemischen Vorgänge geht das Wachsthum und die Entwicklung des Embryos vor sich, wodurch die vorher erweichten Saamenhüllen gesprengt werden. Das Chlor begünstigt die Keimung (Humboldt); aber es ist weder ermittelt, in welcher Art dieser Einfluss vor sich geht, noch auch, ob diese begünstigende Wirkung eine ganz allgemeine ist. Nach Becquerel und Anderen bilden sich bei der Keimung auch organische Säuren, so Essigsäure.

Die Mittel, die Saamen an der Keimung zu verhindern, und lange aufzubewahren, ergeben sich nach dem Gesagten von selbst; denn sie bestehen wesentlich in nichts Anderem, als dem Abschluss der Keimungsbedingungen.

Von dem Athmungsvorgang in der Pflanze nach der Keimung wird beim Chlorophyll die Rede seyn.

Die Diastase ist eine im ganz reinen Zustande noch nicht genau bekannte Materie, die nach Einigen zu den später zu besprechenden Proteïnstoffen zu rechnen wäre, nach Anderen aber stickstofffrei seyn soll. (?)

Sie entwickelt sich in keimenden Gersten- und Weizenkörnern in der Nähe des Keims, aber nicht in dem Würzelchen; in den Wurzeln und Keimen der Kartoffeln findet sie sich nicht, sondern nur in den Knollen an den Ansatzpunkten der Keime. Sie kommt an diesen Stellen von einer eiweisshaltigen Materie begleitet vor, die wie die Diastase in Wasser löslich, und in Alkohol unlöslich ist. Jene eiweissartige Substanz wird aber schon bei 75^0 koagulirt, und lässt sich so im Malzauszuge wenigstens grösstentheils von der Diastase trennen, die bei dieser Wärme noch gelöst bleibt; durch wasserfreien Alkohol kann letztere dann auch ausgefällt werden, wonach man sie bei sehr mässiger Wärme, am besten auf Glasplatten aufgestrichen, trocknet. 1 Theil von dieser Diastase kann 2000 Theile Stärkmehl auflösen und in Dextrin umwandeln, besonders bei einer Temperatur von etwa 70^0. Uebrigens fand Guérin, dass sie, nur in geringerem Grade, auch bei 5^0 unter Null den Stärkekleister noch verflüssigen kann, dabei aber keine Spur von Zucker, sondern nur Dextrin bildet. — Die übrigen Eigenschaften der Diastase kennen wir nur sehr unvollständig; durch Kochen geht wie bei anderen Fermenten ihre Wirkung ganz verloren. So viel man weiss, wirkt sie auf andere Stoffe nicht als Ferment. In der gekeimten Gerste kommt übrigens ausserordenlich wenig Diastase vor, nach Persoz und Payen etwa $^2/_{1000}$ ihres Gewichts. Vor dem Keimprocess ist sie noch nirgends angetroffen worden.

Zusatz zu den Kohlenhydraten.

Der Inosit (von ἰς, ἰνός, Muskel).

Diese erst vor Kurzem entdeckte, in vielen Punkten den ächten Zuckerarten höchst ähnliche Substanz, muss doch von diesen getrennt werden, weil sie weder direct noch indirect der geistigen Gährung fähig ist. Sie ist bis jetzt bloss im Muskelfleische aufgefunden worden, aus dessen Flüssigkeiten sie

nach Abscheidung des Kreatins und mehrerer Säuren durch Zusatz von Alkohol neben schwefelsaurem Kali auskrystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle (von der Form des Gypses) werden in etwas warmem Wasser gelöst, und schiessen daraus in 3—4 Linien langen, farblosen Krystallen an.

Die Inositkrystalle werden an trockener Luft matt und verlieren bei 100⁰ ihr sämmtliches Krystallwasser (16⁰/₀). Sie schmelzen bei 210⁰, ohne bis dahin einen weiteren Wasserverlust zu erleiden. Im krystallisirten Zustande besteht der Inosit aus $C^{12}H^{16}O^{16}$, er besitzt also dann 2 At. HO mehr als der krystallisirte Traubenzucker; bei 100⁰ kommt ihm die Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$ zu.

Der Geschmack ist deutlich und schnell süss; in Wasser ist er leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit nicht verändert, durch kochende Kalilauge nicht gefärbt, auch die Trommer'sche Zuckerprobe gibt mit ihm kein Resultat. Mit Hefe liefert er keinen Weingeist, dagegen mit faulendem Käse: Milchsäure und Buttersäure. Scherer.

Ueber seine Bedeutung, namentlich seine Beziehung zum Stoffwechsel und seine Entstehungsart ist nichts ermittelt.

II. Familie: Pectinkörper. [1])

Allgemeiner Charakter: stickstofffreie, theils neutrale, theils saure Substanzen, die bloss im Pflanzenreich vorkommen, den Kohlenhydraten zwar chemisch wie physiologisch sehr nahe stehen, aber durch überschüssigen Sauerstoff sich von denselben unterscheiden. Alle bilden mit Wasser Gallerten, sind nicht krystallisirbar, in Alkohol und Aether unlöslich, geschmack- und geruchlos, sehr veränderlich. Alle sind nach Frémy polymer: ihre einfachste Formel ist $C^8H^5O^7 + xHO$, wobei x eine veränderliche Grösse ist.

Sie sind in Wasser theils unlöslich (Pectose), theils löslich; durch Jod werden sie nicht gefärbt. Manche von ihnen gehen durch ein eigenes Ferment leicht in einander über, ebenso durch Kochen mit Säuren oder Alkalien. Bei 200⁰ entwickeln sie alle Wasser und Kohlensäure, und gehen in eine schwarze Brenzsäure (Pyropectinsäure) über. Mit mehreren anderen Säuren, besonders mit Oxalsäure und SO^3 liefern sie lösliche Verbindungen. Ihre Lösungen verändern polarisirtes Licht nicht. Mit Salpetersäure liefern sie keine Schleimsäure. Ebenso wenig ist ihre Umwandlung in Milchsäure beobachtet.

Sacc wollte aus Holzfaser durch Salpetersäure Pectinsäure dargestellt haben, aber Porter zeigte, dass das von ersterem erhaltene Produkt eine andere Formel und andere Eigenschaften habe.

Sie finden sich fast in allen Pflanzen, in besonderer Menge in gewissen Pflanzen und Pflanzentheilen: so in den fleischigen Früchten der Pomaceen u. s. w., wo sie offenbar beim Reifungsprocess wichtige Veränderungen untergehen und vielleicht vermitteln: dann in manchen Wurzeln (Möhren, Rüben u. a.). Leider ist der Ort wo, [2]) und die Art wie die Pectinkörper in der Pflanzenzelle vorkommen, nicht bekannt, und die Entscheidung über diese Frage steht, wie so manche

1) Vom griechischen Worte πῆκτις, Gerinnsel.

2) Dass Pectin die Zellenwand verdichte, ist eine Fiction. Schleiden.

ähnliche, aus Mangel jedes mikrochemischen Reagens auf diese Stoffe, noch in weiter Ferne.

Dass sie als Nahrungsmittel (Respirationsmittel) dienen können, ist unbestreitbar. Wir geniessen sie sehr häufig in den fleischigen Wurzeln, Kartoffeln und Obstarten. Am nächsten stehen sie in dieser Beziehung den Kohlenhydraten; die unlöslichen gehen wohl im Magen in die löslichen Modificationen über. Aber es fehlen genauere Untersuchungen über ihre etwaigen Veränderungen bei der Assimilation und im Blute. Nach Morin sollen sie übrigens manchmal auch in den Harn übergehen. (?)

Die vorliegende Familie schliesst sich in manchen Beziehungen an: 1. an die Kohlenhydrate. 2. An die organischen Säuren.

Allgemeines Schema der Pectinkörper nach Frémy's neuesten Untersuchungen.

1. Pectose, unlöslich, indifferent.
2. Pectin } löslich, gummiartig; . . . . indifferent gegen Lakmus, fällt Bleizucker nicht.
3. Parapectin } löslich, gummiartig; neutral, fällt Bleizucker, der Niederschlag enthält 10% Bleioxyd.
4. Metapectin } löslich, gummiartig; schwach Lakmus röthend, der Bleioxyd-Niederschlag enthält 19% PbO
5. Pectosinsäure, kaum in Wasser löslich } saure Gallerten, etwa 33,5% PbO in ihrer Bleiverbindung.
6. Pectinsäure unlöslich } saure Gallerten, etwa 33,5% PbO in ihrer Bleiverbindung.
7. Parapectinsäure } leicht löslich; sehr sauer. 40% PbO im Niederschlag.
8. Metapectinsäure } leicht löslich; sehr sauer. 67% PbO im Niederschlag.
9. Pyropectinsäure unlöslich.

Die Formeln dieser Verbindungen (nach Frémy) sind:

Pectose?
Pectin, Parapectin und Metapectin: $C^{64}H^{40}O^{56} + 8\,HO$.
Pectosinsäure . . . . $C^{32}H^{20}O^{28} + 3\,HO$.
Pectinsäure . . . . $C^{32}H^{20}O^{28} + 2\,HO$.
Parapectinsäure . . . . $C^{24}H^{15}O^{21} + 2\,HO$.
Metapectinsäure . . . . $C^{8}H^{5}O^{7} + 2\,HO$.

Alle die bekannten Pectinverbindungen wären also als $C^8H^5O^7$ und dessen Vielfache, plus verschiedenen Mengen Wasser zu betrachten. Nach den früheren Angaben von Chodnew sollten sich die verschiedenen Pectinkörper durch einen verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt unterscheiden: er stellte folgende Arten von Pectinsubstanzen auf:

die pectinige Säure $C^{28}H^{21}O^{25}$.
Pectinsäure . . $C^{28}H^{20}O^{26}$.
Ueberpectinsäure $C^{28}H^{19}O^{27}$.

Nach Soubeiran endlich sollen die Uebergänge der Pectinkörper in einander unmerklich erfolgen. — Es sind jedenfalls, auch nach den neuesten Arbeiten von Frémy, unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und den Zusammenhang dieser für die Pflanzenphysiologie so wichtigen Körper unter einander noch verschiedener Vervollständigung bedürftig.

Anhang: Apiin.

Aus der Petersilie lässt sich mit heissem Alkohol ein Gemenge von Wachs, Chlorophyll und einer dritten Substanz ausziehen, welche von Planta und Wallace Apiin genannt haben. Sie stellt im gereinigten Zustand ein sehr zartes, farb-, geschmack- und geruchloses Pulver dar, welches erst bei 200^0 sich zu zersetzen beginnt, aber bei 180^0 gleichförmig schmilzt, ohne in Zusammensetzung oder Eigenschaften sich wesentlich zu verändern. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, aber leicht in heissem; es besitzt eine hohe Neigung zum Gelatiniren, welche selbst bei 1000facher Verdünnung noch nicht verschwindet. Charakteristisch ist seine blutrothe Färbung mit Eisenvitriol. Durch Jod wird es nicht gefärbt, auch ist es nicht in Zucker überzuführen, also auch nicht gährungsfähig. Im reinen Zustand ist es: $C^{24}H^{14}O^{13}$; durch Kochen mit Wasser nimmt es 2 At. HO auf; an verdünnte Säuren gibt es 4 At. HO ab. Von den Pectinkörpern, welchen es in vieler Hinsicht sehr nahe steht, unterscheidet es sich (hauptsächlich) durch den weit geringeren O-gehalt.

Die Pflanzengallerten, wie sie in den Fruchtgelées sich vorfinden, bestehen wesentlich aus Pectinsäure, die darin mit Zucker, organischer Säure u. s. w. gemengt ist. Da man nach dem Vorhergehenden Pectinsäure auf mannigfaltige Weise aus anderen Pectinkörpern gewinnen kann, so durch Kochen, Alkalien, Säuren, Pectase, so lassen sich verschiedene Bereitungsweisen der Fruchtgelées denken. Auch die Pectosinsäure liefert Gallerten, da sie in heissem Wasser löslich ist, aber beim Erkalten gelatinirt. Gewöhnlich bereitet man die in der Zuckerbäckerei und in der Küche vorkommenden Fruchtgelées durch Aufkochen saftiger Früchte mit Zucker, Abschäumen und Durchseihen. Die Pectinsäure, die z. B. aus Rüben dargestellt worden ist, wird ebenfalls durch Zusatz von Zucker, aromatischen Stoffen u. s. w. zu einem angenehmen Nahrungsmittel gemacht. Die Pflanzengallerten sind beim Aufbewahren dem Schimmeln sehr unterworfen. Man hat sich ihrer auch schon als erweichender Gegengifte, z. B. gegen Kupfer-, Antimonvergiftung u. a. bedient.

Das Reifen der Früchte: Bei den trockenen Früchten besteht das Reifen (abgesehen von den wichtigen Veränderungen im Samen) bloss in einem Vertrocknen der Fruchthülle. Beim Reifen der fleischigen Früchte aber findet auch in der Fruchthülle eine auffallende chemische Umänderung statt, die sogar an unreif von der Mutterpflanze getrennten Früchten häufig noch erfolgt. So werden z. B. die Citronen und Orangen grün vom Baume genommen, so reifen viele unreif gebrochene Birnen im Keller noch nach, wenn überhaupt die Frucht schon in einer bedeutenden Annäherung zur Reife sich befindet. In ganz unreifen Früchten findet sich nur Pectose neben organischen Säuren und den allgemeinsten Pflanzenbestandtheilen; beim Reifen entsteht mit dem Weichwerden Pectin und Parapectin; in der überreifen Frucht finden sich oft auch diese nicht mehr, sondern Metapectinsäure. Vorsichtig angewandte Reagentien können daher in unreifen Früchten dieselben Konsistenzveränderungen bewirken, wie sie beim Reifen von der Natur eingeleitet werden. Die Veränderungen in der Konsistenz der Früchte hängen also nicht von der Cellulose ab, die ja den stärksten organischen Säuren widersteht, sondern von der Pectose, die durch die Säuren unter Mitwirkung der Sonnenwärme in das weiche gummiartige Pectin, ja oft in Metapectinsäure verwandelt wird. Letztere kann zur Umwandlung des Amylums in Zucker beitragen.

Die unreife grüne Frucht scheidet im Tageslicht Sauerstoff aus, wie alle grünen Pflanzentheile. Beim Reifen aber verschwindet gewöhnlich der grüne Farbstoff, es treten andere Pigmente an seine Stelle und zugleich verändert sich die Gasabscheidung, indem statt des Sauerstoffs jetzt auch bei Tag Kohlensäure ausgehaucht wird. Nach Einigen soll diese Kohlensäurebildung sogar fortdauern, wenn man allen Sauerstoff von der reifen Frucht abhalte. (?) Dagegen fand Frémy dass firnissartige Ueberzüge das Reifen der Früchte verhindern, indem sie deren Gasaustausch aufheben. Gleichzeitig mit den genannten Aenderungen tritt die Zuckerbildung in dem Fruchtfleische ein, am wahrscheinlichsten auf Kosten von Stärkmehl und Pflanzenschleim, aber nicht auf Kosten der Pectinkörper (da es Frémy nie gelang, diese in Zucker überzuführen); ob auf Kosten der Pflanzensäure, wird bestritten, da deren Menge mit dem völligen Reifen sogar sich noch steigern soll. Früchte, die sich bei Gegenwart von Alkalien entwickeln, sollen keinen Zucker erzeugen; vom Augenblicke des Reifens an verschwinden zwar die Pflanzensäuren nicht, aber sie werden durch Kali, Kalk u. s. w. gesättigt. Das Teigwerden scheint auf einer Art Vermoderung der Zellmembranen zu beruhen; es geht dabei Zucker verloren, aber noch mehr Wasser, und so wird die Frucht süsser und relativ zuckerreicher, obgleich absolut zuckerärmer.

III. Familie: Proteïnkörper.

Die Proteïnstoffe sind ausserordentlich complicirte, stickstoffreiche (meist 14—15% N enthaltende), indifferente, nicht flüchtige Körper, die durch Kochen keinen Leim geben, nicht krystallisirbar sind [1]) (auch nicht in ihren Verbindungen), und die im Pflanzenreich theils amorph, theils flüssig, im Thierreich theils organisirt, theils gelöst vorkommen. Im reinen Zustande sind sie geruchlos und ohne besonderen Geschmack. Alle enthalten ausser den gewöhnlichen vier organischen Grundstoffen, so wie sie in der Natur auftreten, noch Schwefel, und nach Mulder sehr viele ausserdem noch unoxydirten Phosphor; endlich sind sie wohl immer in der Natur von anorganischen Substanzen, theils Basen, theils Salzen begleitet, unter welchen hauptsächlich die Phosphate eine Rolle spielen. Die Art und Menge dieser natürlichen Beimengungen scheint auf manche Eigenschaften der Proteïnkörper einen nicht unbedeutenden Einfluss auszuüben.

Charakterisirt sind dieselben durch ihre Löslichkeit in Alkalien (doch wohl nie ohne alle Veränderung, namentlich rücksichtlich ihres Schwefelgehaltes), aus welchen Lösungen sie durch verschiedene Säuren in modificirter Form gefällt werden; durch ihre gelbe Färbung mit Salpetersäure (Bildung von Xanthoproteïnsäure); durch ihre rothe Färbung beim Zusammenbringen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydoxydul, die salpetrige Säure enthält (Millon); durch ihre gelbe Färbung mit Jod und ihre violettblaue Färbung mit concentrirter Salzsäure. Die letztgenannten Farbenerscheinungen sind namentlich für den Mikroskopiker von Werth; doch bleibt ein recht empfindliches und sicheres Reagens auf diese ausserordentlich wichtigen Körper sowohl in pflanzen- als thierphysiologischen Untersuchungen

[1]) Ausnahme die Reichert'schen Krystalle. (?)

noch mannigfach ein Desiderat. Zucker und concentrirte Schwefelsäure färben sich mit allen ächten Proteïnkörpern schön roth (gerade wie mit Gallensäure oder Elain); Schultze. Die Lösungen der Proteïnkörper werden durch Ferro- und Ferridcyankalium gefällt (Unterschied von leimartigen Substanzen u. s. w.).

Meist kann ein und derselbe Proteïnkörper in zweierlei, isomeren, Modificationen in die Erscheinung treten, nämlich in einer löslichen oder gelösten und einer unlöslichen (sogenannten natürlich oder künstlich geronnenen) Form. Durch Kochen oder durch stärkere Säuren werden die löslichen meist geronnen, die unlöslichen quellen häufig damit gallertartig auf, und liefern theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen, in welchen übrigens die Säure nur sehr schwach gebunden zu seyn scheint, und oft schon durch blosses längeres Auswaschen entfernt werden kann. Durch Chlor werden ihre Lösungen in weissen, chlorhaltigen Flocken gefällt. Die Auflösungen vieler schweren Metalloxyde geben mit ihnen schwer lösliche Verbindungen, in welchen die Proteïnkörper theils die Rolle einer schwachen Säure, theils mehr nur die eines Paarlings übernommen zu haben scheinen.

Wegen ihrer complicirten Zusammensetzung und ihres Stickstoffgehaltes sind sie ausserordentlich leicht und in mannigfacher Weise umsetzbar; die Art dieser Umsetzung so wie die Umsetzungsprodukte sind in den meisten Fällen noch gar nicht näher gekannt, gewöhnlich auch als Repräsentanten einer bestimmten Umsetzungsperiode kaum zu fixiren und rein darzustellen. Aber eben als solche umgesetzte und sich umsetzende Proteïnkörper sind sie häufig fähig, auf andere Stoffe katalytisch zu wirken oder die Umsetzungsbewegung zu übertragen, und liefern so ein zahlreiches Kontingent zu den Fermenten. In Folge dieser ausgedehnten passiven und activen Umsetzungsfähigkeit spielen sie eine so grosse Rolle in den pflanzlichen und thierischen Organismen, so wie sie nach deren Absterben die hauptsächlichste Veranlassung zu ihrer Fäulniss darbieten. Viele Ansteckungsstoffe lassen wenigstens als ihre Träger Proteïnstoffe erkennen, z. B. in der Syphilis, in manchen Hautausschlägen.

Schon seit längerer Zeit wurde die grosse Aehnlichkeit und Uebereinstimmung eingesehen, welche die in dieser Familie zusammengestellten thierischen Substanzen unter einander zeigen, und dieselben desshalb schon von Müller unter dem Namen der eiweissartigen zusammengefasst. Später kam man zur Einsicht, dass im Pflanzenreiche ebenfalls höchst analoge Körper in ganz allgemeiner Verbreitung und als Stoffe von höchster Bedeutung auch für das vegetabilische Leben auftreten. Aus dieser Einsicht ging das Streben von Mulder hervor, das Gemeinschaftliche in den wichtigsten Eigenschaften aller dieser thierischen und pflanzlichen Stoffe dadurch zu erklären, dass er in denselben eine allen gemeinsame quaternäre Elementengruppe aufstellte, die er wegen ihrer ausserordentlichen Wichtigkeit für alles materielle Leben Proteïn nannte (von πρῶτος, der erste, wichtigste). Die kleineren und grösseren Differenzen, welche diese Stoffe trotz den oben angegebenen allgemeinen Merkmalen darbieten, und die eben die Unterscheidung verschiedener Proteïnkörper, wie Eiweissstoff, Faserstoff, Legumin u. s. w. schon seit längerer Zeit veranlasst hatten, wurden nun von Mulder damit erklärt, dass er in ihnen die Atomengruppe Proteïn mit verschiedenen Quan-

titäten Schwefel und Phosphor sich verbunden dachte. Er suchte diese Mengen nach damals gültigen, jetzt als ungenau erwiesenen Methoden zu bestimmen, und so die Gründe der Verschiedenheiten durch Formeln zu veranschaulichen, die eben die Ergebnisse jener Schwefel- und Phosphorbestimmungen zur Grundlage hatten. Die Formel der quaternären Atomgruppe, die Mulder Proteïn nannte, war nach dessen erster Annahme $C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}$. Aus ihr sollten nun die bekanntesten der natürlich vorkommenden Proteïnkörper in folgender Weise gebildet seyn:

$10 (C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}) + S\ Ph$ = thierischer Faserstoff.
$10 (C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}) + S^{2}Ph$ = Eiweiss des Blutserums.
$10 (C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}) + S$ = Käsestoff der Kuhmilch.
$15 (C^{40}H^{31}N^{5}O^{12}) + S$ = Krystallin (Hauptsubstanz der Krystalllinse).
$10 (C^{40}H^{31}N^{5}O^{12} + S^{2}$ = Pflanzenleim.
$10 (C^{40}C^{31}N^{5}O^{12} + S\ Ph$ = Eiweiss der Hühnereier.

Alle diese Formeln haben jetzt, wo eine viel genauere Methode zur Schwefelbestimmung in derartigen Körpern entdeckt und eingeführt worden ist, ihren Werth verloren, wie Mulder selbst anerkennt, der sie in neuester Zeit durch andere zu ersetzen angefangen hat.

Liebig sprach nicht bloss die Aehnlichkeit, sondern die Gleichheit der pflanzlichen und thierischen Proteïnkörper aus, wogegen sich Mulder und Berzelius, als gegen etwas Unerwiesenes, erklärten. Draper hat neuester Zeit wieder die Proteïnstoffe für isomere Modifikationen gehalten, wogegen aber die Thatsachen (Analysen) sprechen. Längere Zeit hindurch wurde übrigens Mulder's Proteïnlehre in dem oben bezeichneten Sinne sehr allgemein angenommen, und namentlich über den Fundamentalsatz derselben, nämlich die Möglichkeit der Darstellung eines reinen schwefelfreien Proteïns, wie sie Mulder beschrieben hatte, kein Zweifel geäussert. Vor einigen Jahren aber, nachdem man eine höchst zweckmässige und genaue Methode der Schwefelbestimmung organischer Körper durch Redtenbacher kennen gelernt hatte, wurde auch der Schwefelgehalt der Proteïnkörper von Neuem in Untersuchung gezogen, und dabei derselbe bedeutend höher von dem gefunden, was die frühere ungenaue Methode (mit Salpetersäure u. s. w.) ergeben hatte. Gleichzeitig oder noch etwas früher, wurde die Proteïntheorie selbst noch viel gewaltiger dadurch erschüttert, dass Liebig und Laskowski erklärten, es sey ihnen bei der Wiederholung des Mulder'schen Verfahrens zur Darstellung der reinen quaternären Elementengruppe Proteïn unmöglich gewesen, dasselbe ohne weitgreifende Zersetzung schwefelfrei irgend zu gewinnen. Hiemit war der Proteïntheorie der thatsächliche Boden entzogen, wenn die Richtigkeit der Liebig'schen Versuche nicht widerlegt werden konnte. Mulder antwortete darauf in einer ausführlichen Abhandlung, in welcher er aber zugab, dass das Proteïn selbst nach seiner neuesten Bereitungsart eine kleine Quantität von Schwefel enthalte; da aber dessen Menge eine durchaus veränderliche sey und sich fast auf ein Minimum vermindern lasse, so erklärte er diesen Schwefelgehalt für eine rein mechanische Einmengung, deren Quantität je nach der Bereitungsweise eine verschiedene sey. Ferner nahm Mulder neuester Zeit mit seiner Proteïnlehre noch die Veränderung vor, dass er jetzt nicht mehr die

Proteïnkörper geradezu als Verbindungen von Schwefel und etwa noch Phosphor mit der quaternären Gruppe Proteïn ansieht, sondern als Verbindungen von Proteïn mit Sulfamid (und Phosphamid), d. h. SNH^2 und $PhNH^2$ in verschiedenen Verhältnissen. Bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien werde aus diesen Amiden durch Wasserzersetzung Ammoniak und unterschwefligsaures (oder unterphosphorigsauriges) Alkali gebildet, und wenn man dann aus der alkalischen Proteïnlösung durch Säuren das Proteïn ausfälle, so erkläre sich durch Zersetzung oder Einmengung von unterschwefliger Säure, warum die Analyse des so dargestellten Proteïns etwas Schwefel immer ergeben müsse. Jedenfalls ist diese neue Mulder'sche Hypothese in hohem Grade gewagt, da ein Sulphamid und Phosphamid bis jetzt durchaus nicht dargestellt sind. Nach neueren zu Giessen angestellten Versuchen ist der Schwefel in den Proteïnkörpern wahrscheinlich in zweierlei Formen oder Verbindungsweisen vorhanden; in einer dieser Verbindungen lässt sich der Schwefel viel leichter, in der anderen sehr schwierig und nur bei vollständiger Zerstörung der organischen Substanz nachweisen.

Wir haben mit Vorstehendem nur eine Skizze der Verhandlungen gegeben, die über die Proteïnfrage geführt wurde; nach den neuesten Ergebnissen derselben steht es mehr denn jemals fest, dass ein Abschluss in dieser Frage noch entfernt nicht denkbar ist, dass vielmehr unsere Kenntnisse in diesem Kapitel noch ganz in der Kindheit sich befinden. Die nächste Folge davon ist die ausserordentliche Lückenhaftigkeit unseres Wissens über den pflanzlichen und thierischen Stoffwechsel, also der ganzen Lehre von der Erzeugung, dem Nutzen und dem Verbrauch der allgemeinsten thierischen und vielleicht auch wichtigsten pflanzlichen Stoffe. Die Benennung Proteïnkörper wird übrigens beibehalten werden können, man mag in vorliegendem Streite auf Liebig's oder Mulder's Seite stehen; denn es war ein bezeichnender allgemeiner Name für diese so natürliche Körperfamilie ein dringendes Bedürfniss, und überdiess führt letztere, von jeder Theorie abgesehen, mit Fug und Recht diesen Namen, wegen ihrer von Niemand bestrittenen höchsten Wichtigkeit für das Leben jeder Zelle, jedes Organismus.

Schon früher, bei der Besprechung der Zuckerarten, wurde der Ansicht von Berzelius und mancher Pathologen Erwähnung gethan, dass vielleicht im Thierorganismus aus Proteïnkörpern Zucker unter gewissen Umständen gebildet werden könne. Hier dürfte es am Orte seyn, einige chemische Anhaltspunkte für jene Ansicht beizubringen, wornach man zur Vermuthung kommen könnte, in den Proteïnkörpern gepaarte Verbindungen von Kohlenhydraten vorauszusetzen. Salpetersäure erzeugt nämlich aus den Proteïnsubstanzen neben der sogenannten Xanthoproteïnsäure noch Zuckersäure (früher glaubte man Aepfelsäure) und Kleesäure; Salzsäure bildet aus ihnen bei längerer Einwirkung Ameisensäure und Huminsäure; beide Mineralsäuren liefern demnach mit Proteïn dieselben Produkte, wie mit Zucker. Ferner findet sich unter den Oxydationsprodukten der Proteïnkörper mit Chromsäure Aldehyd, was ebenso auch aus Milchzucker erhalten werden kann. Seitdem man nun kennen gelernt hat, dass Zucker mit anderen organischen Körpern Verbindungen eingeht, in welchen er nach allen seinen Eigenschaften nicht mehr zu entdecken ist, dagegen vermittelst Zerfällung durch Fermente oder gewöhnliche Reagentien als Zucker oder in dessen Zersetzungsprodukten wieder nachgewiesen werden kann, seitdem man z. B. das bittere

Salicin auf diese Weise als eine gepaarte Zuckerverbindung erwiesen hat, so darf man jenen Wink über die mögliche Zusammensetzung der Proteïnkörper nicht aus den Augen verlieren. Auf der andern Seite ist aber auch wohl zu erwägen, dass aus den Zersetzungsprodukten allein bei so ausserordentlich komplicirten Verbindungen nur mit grösster Behutsamkeit auf die ursprüngliche Konstitution geschlossen werden darf; denn es geben z. B. dieselben Proteïnkörper bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure eine überraschende Anzahl anderer organischer Stoffe (so eine Reihe von fetten Säuren, Aldehyden und Körpern aus der Benzoylreihe), ohne dass desshalb gerade auf die Präexistenz von Fetten oder Benzoylverbindungen im Proteïn direkt gefolgert werden dürfte. Man hätte sogar zu der Annahme von Fett (als dem stickstofffreien Paarling in jenen Körpern) noch einigen Grund weiter als zu der von Zucker, nämlich die Thatsache, dass durch Fäulnissprocesse aus Fibrin und Käsestoff neben stickstoffhaltigen krystallisirbaren Körpern noch bestimmte fette Säuren entstehen.

Vorkommen: Die Proteïnkörper fehlen keinem lebenden Wesen. Bei den Pflanzen kommen sie in jeder lebensfähigen Zelle, entweder im Zellsafte gelöst oder als schleimig-körnige Masse vor (z. B. als sogenanntes Protoplasma), zuweilen vielleicht auch im halbgeronnenen Zustande abgelagert. Nie betheiligen sie sich in den Pflanzen an der eigentlichen Bildung der Zellwände, bilden also hier keine Gewebe, die wohl bei ihnen durchaus nur aus Kohlenhydraten bestehen. Dagegen finden sie sich häufig unter den inkrustirenden Materien und tragen so zu der Verdickung der Pflanzenzellhäute bei.

Im Thierreich bilden sie die wichtigsten Bestandtheile des allgemeinen Nahrungssaftes (Blutes), indem sie theils gelöst, theils in der Form von mikroskopischen Körperchen aufgeschwemmt vorkommen. Ueberdiess setzen sie bei den Thieren diejenigen zwei Systeme vorzugsweise zusammen, die eigentlich für das animalische Leben charakteristisch sind, nämlich das Nervensystem (neben Fett) und die Muskeln. Von einer grossen Anzahl anderer thierischer Gewebe (Drüsengewebe, Systemen der allgemeinen Bedeckungen, der Gefässe u. s. w.) ist eine nahe Verwandtschaft mit den Proteïnstoffen mehr als wahrscheinlich, aber weder die chemische noch die physiologische Beziehung zu den bekannten Proteïnkörpern irgend befriedigend entwickelt.

Jedenfalls gehören die letzteren zu den frühesten Bestandtheilen der Pflanzen und Thiere, denn sie finden sich überall in den Samen und Eiern, in den jüngsten Wurzelspitzen und Geweben, ja meist um so reichlicher, und in um so unveränderterer Form, je jünger die Pflanzen- oder Thiertheile sind. — Ueber die Entstehungsweise der Proteïnstoffe ist nichts Zuverlässiges bekannt; doch scheinen sie nur von Pflanzen erzeugt zu werden (und hier jedenfalls mittelbar aus Kohlensäure, Wasser und Ammoniak), während bei den Thieren keine einzige Thatsache festgestellt ist, die auch nur mit Wahrscheinlichkeit auf eine primäre Produktion von Proteïn bei ihnen hinwiese. Dagegen erleiden offenbar die Proteïnkörper bei ihrem Durchgange und Verweilen im Thierkörper eigenthümliche, noch durchaus unaufgeklärte Modifikationen, daher wir in den thierischen Säften und Geweben vielleicht nie völlig dieselben Proteïnstoffe vorfinden, wie sie in den Vegetabilien auftreten.

Bedeutung: Diese muss als eine höchst wichtige für alles Leben aner-

kannt werden, wofür schon ihre ganz allgemeine Verbreitung im Reiche der lebenden Wesen, namentlich aber ihre Anhäufung in den edelsten Organen und wiederum an allen Heerden raschen Wachsthums und energischer Neubildung spricht. Die Frage, ob sie von aussen zugeführt bei gehöriger Beachtung der endosmotischen Verhältnisse u. s. w. den Pflanzen als Nahrungsmittel dienen können, ist im Allgemeinen noch nicht gelöst; nur bei den wirklichen Schmarotzerpflanzen kann sie als sicher bejaht angesehen werden. Dagegen dienen sie offenbar überall da, wo sie von der Pflanzenzelle selbst geschaffen werden, dazu, die vegetativen Processe des Wachsthums und der Weiterentwicklung einzuleiten und wie es scheint fortdauernd zu erhalten. Ihre grosse Umsetzbarkeit macht vom chemischen Gesichtspunkt die Annahme sehr wahrscheinlich, dass sie wie im Laboratorium, so auch innerhalb des lebenden Organismus vorzüglich geeignet seyen, die Anregung zur Umsetzung anderer stabilerer Stoffe, z. B. der Kohlenhydrate zu geben. Die Wirkungen des Hefenproteïns, des faulen Caseins, des Pepsins, des Emulsins, Myrosins, des Harn- und Gallenblasenschleims, der Diastase (?), welche vielleicht alle nur sich umsetzende Proteïnkörper sind, und welche die merkwürdigsten Gährungsprocesse einleiten, dürften für die genannte Vermuthung bedeutende Stützen abgeben.

Für den Thierorganismus dienen sowohl die pflanzlichen als die thierischen Proteïnkörper als die allerwichtigsten, namentlich bei Blut- und Gewebebildung zunächst betheiligten, Nahrungsmittel. Es kann bis jetzt in Betreff der Ernährung durch Pflanzen- oder Thierproteïnstoffe in keiner Weise ein Unterschied erkannt werden; beide müssen durch das Verdauungs- und Athmungsgeschäft zu denselben thierischen Substanzen umgeändert werden, denn die Proteïnstoffe im Körper der Pflanzenfresser sind durchaus dieselben, wie die der Fleischfresser. Es sind in neuester Zeit sogenannte Nutritionsskalen für den Nährwerth der verschiedenen organischen Nährstoffe aufgestellt worden, in welchen man von dem blossen Stickstoffreichthum ausging und darnach die Proteïnkörper obenan setzen musste, da sie unter allen Nahrungsbestandtheilen (mit alleiniger Ausnahme der leimgebenden Gewebe) bei weitem die stickstoffreichsten Materien darstellen. Diese Tabellen über den Nährwerth stützen sich hierbei auf die Thatsachen, dass die Thiere keine Proteïnkörper erzeugen können, und dass auf der anderen Seite die wesentlichsten Thierstoffe geradezu Proteïnkörper sind oder aus diesen entstehen. Diejenigen Vegetabilien nun unter unseren Nahrungsmitteln, die am proteïnreichsten sind, die demnach zur Blut- und Gewebebildung am reichlichsten beitragen können, sind eben desshalb auch die stickstoffreichsten, und es lässt sich aus ihrem Stickstoffgehalt ihr Proteïnreichthum und damit ihr absoluter Nährwerth (als blut- und gewebebildende Materien) entnehmen. Bei den dem Thierreich entnommenen Nahrungsmitteln bietet der Stickstoffgehalt desshalb keinen sicheren Anhaltspunkt, weil in ihnen namentlich noch Leimgebende Stoffe vorkommen, von welchen es höchst problematisch ist, ob sie je wieder zu Proteïnstoffen durch den Organismus umgewandelt werden können. Natürlich kommen bei der wahren, allseitigen Beurtheilung des Nährwerthes unserer Nahrungsmittel noch viele andere und sehr wichtige Punkte zur Berücksichtigung; so die Löslichkeit in den Verdauungssäften, der Gehalt und die Art der organischen und unorganischen Beimengungen, die Zubereitung u. s. w. Nur vom Zusammenwirken

des Physiologen, Arztes und Chemikers lässt sich daher ein vollgültiges Urtheil über den Nährwerth dieser oder jener Substanz erwarten. Da die Proteïnstoffe unstreitig die wichtigsten Blutbestandtheile bilden, da aus ihnen unmittelbar oder mittelbar alle thierischen Elementarorgane (Zellen, Fasern u. s. w.) entstehen (mit der alleinigen Ausnahme bei den wenigen Cellulose führenden Thieren), so hat man sie die plastischen oder reproduktiven Nahrungsmittel genannt, und den Kohlenhydraten und anderen sogenannten Respirationsmitteln gegenübergestellt, die zur Konstruktion der thierischen Zellwand nichts beitragen, dagegen hauptsächlich den Athmungsprocess zu unterhalten, im Organismus zu verbrennen und damit die thierische Wärme zu erzeugen bestimmt seyn sollen.

Diese Abtheilung der Nahrungsmittel in

stickstofffreie oder Respirationsmittel und
stickstoffhaltige oder plastische Nährstoffe

wurde von Liebig mit grossem Scharfsinn aufgestellt und an vielen Beispielen erläutert; doch konnten sich die Physiologen von der völligen Richtigkeit dieser Ansicht nicht überzeugen, nach der die ganze Ernährung und die Art des Stoffwechsels in dem pflanzenfressenden Thiere eine wesentlich andere seyn sollte als in dem Fleischfresser. Man fand es schwierig anzunehmen, dass bei den Pflanzenfressern die Erzeugung der thierischen Wärme und der Kohlensäure wesentlich anders vor sich gehen sollte als bei den Fleischfressern, deren Gewebe und Blut, kurz deren ganzer Organismus doch so grosse Uebereinstimmung zeigte mit der Zusammensetzung des Herbivorenorganismus. Kohlrausch und Valentin stellten daher die Vermuthung auf, dass die stickstofffreien Nahrungsmittel mit stickstoffreichen Umsetzungsprodukten des Organismus sich wieder zu Proteïnstoffen vereinigen können, und dass so innerhalb des letzteren eine gewisse Quelle von Proteïnzufuhr bestehe, die dann bei den Pflanzenfressern bedeutend, bei den Fleischfressern nur sehr gering seyn dürfte, da bei diesen die Proteïnzufuhr von Aussen so beträchtlich ist. Nach Frerichs's Ansicht endlich ist der Stoffverbrauch im thierischen Haushalt lange nicht so bedeutend, als man oft denselben sich vorstellt; und es können nach ihm kleine Mengen Proteïnstoff genügen, den Wiederersatz zu bestreiten. Die Respirationsmittel Liebig's aber, so wie der Ueberschuss von Proteïn, den die Fleischfresser in ihrer Nahrung geniessen, sie würden beide nach ihrer Weise theils zur Erzeugung von Wärme verwendet, theils sonst zu den Zwecken des Thierkörpers verbraucht, und die Exkretionsstoffe wären die Abfälle dieser Verwendungen. Da sich zwischen diesen Theorien bis jetzt nicht sicher entscheiden lässt, vielleicht jede derselben eine bedingte Anerkennung ansprechen kann, so sind sie hier in kürzester Weise angeführt worden; mit den Gründen für und wider könnte man bei gründlicher Erörterung allein einen kleinen Band füllen, ohne dass damit die Wahrheit völlig zu Tage gefördert würde.

Ueber das Wie der Umwandlung der in der Nahrung genossenen Proteïnstoffe bei der Verdauung sind unsere Kenntnisse höchst unvollständig; sicher ist nur, dass auch die löslichen, oder gelösten Proteïnkörper in den Magensäften zuerst geronnen, unlöslich gemacht werden, und dass zuletzt alle, auch die an sich in Wasser unlöslichen Proteïnkörper, in den Darmsäften wieder gelöst werden müssen, um in's Blut geführt werden zu können. Manche halten für das Ergeb-

niss aller dieser Umwandlungen immer das, dass zunächst ein einziger löslicher Proteïnstoff (und zwar Eiweissstoff) erzeugt wird, der in die Chylus- und Blutgefässe aufgenommen, hier allmählig seine weitere Ausbildung erlangt. Dagegen erzeugen sich nach Lehmann aus den Proteïnstoffen bei der Verdauung die Peptone, d. h. lösliche Umwandlungen der ersteren ohne Zersetzungsprodukte, welche aber durch die meisten Metallsalze, Säuren und Blutlaugensalz nicht gefällt werden, was einen wesentlichen Unterschied von den Proteïnkörpern ergibt. Lehmann betrachtet den gerinnbaren Theil des Magensaftes als Pepsin (Ferment) und die übrige organische Materie darin als Pepton (Verdauungsprodukt). Durch Vermehrung des Wassers oder der Säure in der Verdauungsflüssigkeit wird deren verdauende Kraft vermehrt, dagegen durch Alkalisalze vermindert, wenn diese nicht, wie bei der natürlichen Verdauung, schnell entfernt werden. Bei der Auflösung der in Wasser unlöslichen oder geronnenen Proteïnstoffe im Darmkanal wirkt neben einer organischen oder unorganischen Säure das sogenannte Pepsin (wahrscheinlich selbst ein in Umsetzung befindlicher Proteïnkörper, der von den Magendrüsen abgesondert wird) wesentlich mit, und es kann dieser physiologische Vorgang bis auf einen gewissen Grad künstlich nachgeahmt werden, indem man z. B. Säure und Magensekret in gewissen Verhältnissen und bei einer Temperatur wie sie innerhalb des Organismus Statt findet, mit Fleisch zusammen digerirt (künstliche Verdauung).

Der Magensaft, wie ihn der Eintritt von Speisen in den Magen entstehen lässt, ist beinahe farblos und klar, schmeckt salzig-säuerlich und reagirt stark sauer. Er enthält nur $1-1\frac{1}{2}\%$ fester Stoffe (Pepsin, Extraktivstoffe, freie Säure und Salze). Das Pepsin ist im möglichst gereinigten Zustand gelblich-weiss, löslich in Wasser, fällbar durch Weingeist und Mineralsäuren. Seine auflösende Kraft für koagulirte Proteïnkörper bei Zusatz von ein wenig Säure ist sehr bedeutend. Zander hat übrigens nachgewiesen, dass auch der alkalische Saft des Dünndarms die Fähigkeit hat, geronnene Proteïnkörper aufzulösen (zu verdauen).

Ueber die weiteren Veränderungen der Proteïnkörper im Blute und in den Geweben ist durchaus nichts Sicheres ermittelt; ebenso wenig darüber, wie sie im Organismus fest und zu Gewebsbetandtheilen werden, als darüber wie sie bei dem mit den Lebensprocessen nothwendig verknüpften Stoffwechsel verbraucht und zersetzt werden. In den Auswurfsstoffen erscheinen bei normaler Ernährung gewöhnlich keine Proteïnkörper, wenn man nicht den von den Auskleidungen der Ausführungswege herrührenden thierischen Schleim, der ihnen meist beigemengt ist, dazu rechnen will. Sie sind viel zu werthvoll für die thierische Oekonomie, und selbst ein gewisses Uebermass derselben in der Nahrung kann noch angeeignet werden. Statt ihrer erscheinen dagegen im Nierensekrete viel stickstoffreichere Körper (Harnstoff, Harnsäure, Guanin u. a.); die Art aber und namentlich die Reihenfolge von Zwischengliedern, in welcher sich die Proteïnkörper endlich in diese Stoffe metamorphosiren, ist noch durchaus ein ungelöstes Problem für den Chemiker, und es ist bis jetzt der Kunst noch in keiner Weise gelungen, aus den Proteïnkörpern Harnsäure oder Harnstoff direkt darzustellen.

Bei vielen Krankheiten treten Proteïnkörper in den Auswurfsstoffen auf, indem die Absonderungsorgane jene nicht mehr zurückhalten oder zersetzen (zuweilen auch durch Beimischung von aus den Gefässen getretenem Blute);

so namentlich bei den sogenannten kolliquativen Krankheiten, bei gewissen Entartungen der Organe (z. B. der Nieren) u. A. Solche Proteïnentleerungen müssen an sich schon den Organismus in hohem Grade schwächen, wenn sie nach Menge oder Zeitdauer sehr bedeutend sind; es tritt dadurch ein gewisses Verhungern oder Verarmen des letzteren an den wichtigsten Blutbestandtheilen ein. Uebrigens kann bisweilen etwas Eiweiss im Harn auftreten, ohne dass damit nothwendig und immer tiefe Gesundheitsstörungen verbunden wären. — Der grösste Theil der organisirten und der amorphen krankhaften Ablagerungen besteht aus Proteïnstoffen, so die Tuberkeln, die Krebs- und Markschwamm-Geschwülste u. s. w. Man hat in ihnen durchaus dieselben Proteïnkörper gefunden, welche in den normalen Geweben vorkommen, wie überhaupt vielleicht kein einziger Stoff chemisch nachgewiesen ist, der nur in gewissen Krankheiten, und nicht auch unter normalen Verhältnissen vom Organismus erzeugt werden könnte.

Ueber den wahren Grund der Verschiedenheiten, welche die Proteïnkörper unter einander darbieten, ist wenig Sicheres bekannt. In manchen Fällen mögen dieselben durch verschiedene Zusammensetzung, in anderen durch mechanische Beimengungen, zuweilen durch isomere oder polymere (?) Zustände, endlich hie und da auch durch bloss physikalische Differenzen zu erklären seyn. Unbestreitbare Isomerien finden wohl statt bei den löslich vorkommenden Körpern dieser Familie, die unter den mannigfachsten Einflüssen unlöslich (geronnen) werden können, ohne irgend nachweisbare Veränderung in der Mischung. Die Bestrebungen, Proteïnkörper künstlich in einander überzuführen, haben noch nirgends unzweifelhafte Erfolge gehabt; offenbar bestehen äusserst zahlreiche Zwischenbildungen zwischen den einzelnen Proteïnstoffen, die sich hier noch viel weniger bestimmen und begrenzen lassen, als es bei den Kohlenhydraten der Fall ist.

Einzelbeschreibung.

Zuerst ein Wort über Mulder's Proteïn. Nach dessen neuester Abhandlung besteht es aus $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10}$, entsprechend:

C 55,0. (abgesehen von dem mechanisch eingemengten Schwefel)
H 7,2.
N 14,5.
O 23,3.
100,0.

Man bereitet dasselbe nach Mulder durch Digestion von Proteïnstoffen mit wässrigem Kali, längeres Aussetzen der Lösung an die Luft bis alle Schwefelreaktion derselben verschwunden ist, und endlich Fällung mit Essigsäure. Der Vorgang dabei wird von ihm folgendermassen erklärt: Die natürlich vorkommenden Proteïnverbindungen enthalten Proteïn und verschiedene Mengen von Sulphamid (zuweilen auch Phosphamid). Durch wässeriges Kali werden die Amide zersetzt (siehe darüber die Familie der Amide); es bilde sich demgemäss unter Wasserzerlegung Ammoniak, das entweiche, und unterschweflige Säure, die an das Alkali trete. Da bei der ersten Einwirkung des Kalis auf das schwefelhaltige Proteïn auch Schwefelkalium erzeugt werde, so seye es nothwendig, die Lösung längere Zeit an der Luft stehen zu lassen, damit alles Schwefelkalium ebenfalls in unterschwefligsaures Kali sich verwandle. Bei dem Fällen des Pro-

teïns mit Essigsäure bilde sich essigsaures Kali, und es mische sich von der unterschwefligen Säure (die für sich nicht bestehen kann) Schwefel dem niederfallenden reinen Proteïn mechanisch bei.

Nach den in Giessen ausgeführten Versuchen ist ein so dargestelltes Proteïn vielleicht ein Gemisch von mehreren Stoffen, von Zersetzungsprodukt und ursprünglichem unverändertem Proteïnkörper, und enthält immer noch chemisch gebundenen Schwefel. Es scheint nach diesen Versuchen in den Proteïnstoffen eine Schwefelverbindung vorhanden zu seyn, die schon durch wässerige Alkalien zerlegt wird und Schwefelmetall erzeugt; dann aber eine zweite, ebenfalls schwefelhaltige Materie, die erst durch Schmelzen mit Salpeter u. s. w., also bei völliger Zerstörung, ihren Schwefelgehalt (in Schwefelsäure verwandelt) erkennen lässt.

Das Mulder'sche Proteïn hat die oben angeführten allgemeinen Eigenschaften der Proteïnstoffe, so dass also diese nicht von dem Schwefel- (oder etwa noch Phosphor-)gehalt herrühren können. Es ist bernsteingelb, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, schwillt aber in Wasser gallertartig auf, und scheint auch im Hydratzustand (mit chemisch gebundenem Wasser) auftreten zu können. Seine Schwefelsäureverbindung ist weiss, unlöslich und wird durch Auswaschen mit vielem Wasser zersetzt. Wenn es sich mit Chlor verbindet, geht dieses als chlorige Säure in die Verbindung ein. Nach Mulder bildet es zwei Oxyde, nämlich Protoxyd und Tritoxyd, d. h. Proteïn mit 1 und mit 3 Atomen Sauerstoff; früher wurde auch ein Bioxyd angenommen, jetzt wird dasselbe von Mulder als Protoxydhydrat betrachtet. Diese Oxyde werden so gut wie Xanthoproteïnsäure und die Chlorverbindungen des Proteïns durch das Millon'sche Reagens (siehe oben) nicht mehr geröthet, es scheint hiernach kein unzersetztes Proteïn in allen diesen Materien mehr vorhanden zu seyn.

Manche liessen die Proteïnoxyde eine grosse Rolle spielen in physiologischen und pathologischen Vorgängen, so beim Athmen, bei den Entzündungskrankheiten u. s. w. Neuerer Zeit aber wurde ihre Existenz als wohlcharakterisirter Körper von Liebig geläugnet, und dieselben als Gemenge von Zersetzungsprodukten betrachtet. Auch hier ist der Streit zwischen Liebig und Mulder noch schwebend.

Rücksichtlich des Vorkommens von nicht oxydirtem Phosphor in manchen Proteïnkörpern hat, wie früher bemerkt wurde, Mulder jetzt die Theorie aufgestellt, dass derselbe als Phosphamid mit Proteïn und Sulphamid vereinigt auftrete; dagegen hat Weidenbusch behauptet, dass aller Phosphor nur in der Form von Phosphorsäure in jenen Körpern vorfindlich sey. Da die Forschungen hinsichtlich sehr kleiner Phosphormengen in organischen Verbindungen noch grössere Schwierigkeiten darbieten, als die Untersuchungen über Verbindungsweise und Menge des darin auftretenden Schwefels, so lässt sich die angeregte Frage gegenwärtig nicht unzweifelhaft entscheiden. Sicher scheint nach Mulder's neuesten Versuchen, dass man z. B. aus Fibrin mehr $\dddot{P}$ erhält, wenn es vorher mit Salpetersäure behandelt wurde, als wenn man darin unmittelbar die Phosphorsäure nach der Berthier'schen Methode bestimmt. Diese, deren Beschreibung übrigens in die unorganische Chemie gehört, fand Mulder zweckmässiger bei der Ermittlung von Ph in organischen Verbindungen als die Norton'sche (wo aus phosphorsaurem Baryt) oder die Fresenius'sche (wo aus phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak

der Ph bestimmt wird) oder die Baumhauer'sche (wo man das phosphorsaure Eisenoxyd durch Essigsäure vom Eisenoxydhydrat trennt). — Reines Proteïn kommt nirgends im Thierreich vor.

Unter den Umänderungen des Proteïns und seiner Verbindungen durch Reagentien sind hauptsächlich die durch Salpetersäure, Kalihydrat, Braunstein und Schwefelsäure in hohem Grade merkwürdig, ganz besonders da wo diese künstlichen Zersetzungen ähnliche Ergebnisse liefern, wie die sogenannte Selbstentmischung oder der Fäulnissprocess der Proteïnsubstanzen.

Durch Salpetersäure entsteht neben Zucker- und Kleesäure die Xanthoproteïnsäure (von ξανθος, gelb), eine geschmacklose, in Wasser unlösliche, gelbe oder gelbrothe Säure, die mit Alkalien rothe Salze bildet, aber kein Proteïn mehr enthält. Ihre Formel ist wahrscheinlich $_2C^{36}H^{27}N^4O^{12}+NO^3$ nach der neuesten Untersuchung von van der Pant; bei ihrer Verbindung mit Basen nimmt sie 1 At. Basis auf, und gibt dagegen 1 HO ab. Mulder erklärte (früher) ihre Bildung auf folgende Weise:

1 Proteïn + 2 NO^5 + 4 HO = 3 At. Kleesäurehydrat C^6O^9 + 3 HO.
1 At. N.
2 At. Ammoniak.
1 At. Xanthoproteïnsäurehydrat.

Dabei ist auf die neue Formel des Proteïns, so wie auf die gleichzeitige Entstehung von Zuckersäure, wenn diese ihre Richtigkeit hat, keine Rücksicht genommen.

Trägt man verschiedene Proteïnstoffe in schmelzendes Kalihydrat allmählig ein, so bilden sich neben Schwefelwasserstoff und anderen Produkten zwei merkwürdige stickstoffhaltige und krystallisirbare Körper, das Leucin und das Tyrosin, die später beschrieben werden. Beide bilden sich auch neben Baldriansäure bei der Fäulniss derselben Proteïnstoffe; das Leucin selbst scheint durch weitergehende Einwirkungen in Baldriansäure und Ammoniak zerfallen zu können.

Durch Destillation der thierischen Proteïnkörper (von den pflanzlichen liegt nur vom Kleber ein Versuch vor, doch lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch von den anderen dabei dasselbe Ergebniss erwarten) mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasser, auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, also jedenfalls mit energischen Oxydationsmitteln, erzeugen sich merkwürdigerweise Bittermandelöl, Benzoësäure und drei flüchtige Fettsäuren; ausserdem mehrere Aldehyde (siehe später).

A) In Wasser gelöst vorkommende Proteinkörper.

1. Eiweissstoff, Eiweiss, Albumin.

Charakter: gerinnt nicht freiwillig, dagegen beim Erhitzen zwischen 55 und 75⁰, und zwar in Flocken. Das Gerinnsel zersetzt Wasserstoffsuperoxyd nicht.

Durch das Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd glaubte man geronnenes Eiweiss oder Caseïn vom festen Fibrin unterscheiden zu können. Uebrigens dürfte wohl kecklich behauptet werden, dass es bis jetzt ein nicht gelöstes Problem ist, geronnene Proteïnkörper sicher und vollständig hierdurch, oder durch irgend ein

anderes bekanntes Mittel, zu unterscheiden, obgleich diese Unterscheidung für Physiologie und Pathologie von der grössten Wichtigkeit wäre. So lange die Proteïnkörper, die auch in einer in Wasser löslichen Modifikation vorkommen, in der letztgenannten sich befinden, dürfte die Gerinnungsart Anhaltspunkte zur Unterscheidung geben, obgleich auch diese in manchen Fällen gleichsam unter den Händen verschwinden; vielleicht ist überhaupt die scharfe Abgrenzung zwischen Eiweiss, Käsestoff und Fibrin eine rein künstliche, in der Natur wenig begründete.

Die chemische Unterscheidung zwischen pflanzlichem und thierischem Eiweiss ist vielleicht desshalb schon unmöglich, weil in der Natur zwischen beiden kein wesentlicher Unterschied besteht (Liebig); doch ist auch deren Identität noch nicht ganz unzweifelhaft festgestellt. Man hat sich viele Mühe gegeben, den Begriff von Eiweissstoff als einen Gattungsbegriff aufzustellen, und verschiedene Arten dieser Gattung zu unterscheiden, z. B. das Eiweiss der Eier von dem des Blutserums zu trennen; doch sind alle diese Bemühungen sowohl in Betreff von deutlichen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften von sehr geringem Erfolg gewesen, und es ist recht wohl möglich, dass die bisher bemerkten kleinen Verschiedenheiten (z. B. im Verhalten zu Aether) vielleicht nur in fremden Beimengungen (besonders Alkalien und Salzen) ihren Grund haben.

Im Pflanzenreich wie im Thierreich findet sich das Eiweiss in zweierlei Zuständen, nämlich theils in förmlicher Lösung, wobei immer ein salzhaltiges Wasser das Lösungsmittel darstellt, theils in dem Zustande halber Gerinnung, wo es jedenfalls an seiner Löslichkeit bedeutend eingebüsst hat. Die Ursachen des letzteren Zustandes können mannigfacher Art seyn (Entziehung von Salzen, Hinzutreten von Säuren u. s. w.), die wirklichen Gründe sind nicht ermittelt. Vollständig organisirt kommt vielleicht das Eiweiss kaum je vor, wenn man es nicht mit Faserstoff identifiziren will; es erleidet demnach immer kleinere oder grössere Modifikationen (z. B. Umwandlung in Faserstoff, leimgebendes Gewebe, Schleim u. a.), wenn es Organisation annimmt. Liebig hat eine sehr merkwürdige Erzeugung des Eiweisses aus Blutfibrin entdeckt. Wird nämlich wohl ausgewaschener Blutfaserstoff mit Wasser übergossen, und in einem verschlossenen Gefäss an einem warmen Orte sich selbst überlassen, so tritt bald Fäulniss ein, und nach etwa 3 Wochen findet sich fast aller Faserstoff als Eiweiss gelöst, wie man in dem Filtrate dieser Flüssigkeit nachweisen kann. Es scheint hier durch Fäulniss das Umgekehrte vor sich zu gehen von dem, was im lebenden Organismus angenommen wird, wo man aus Eiweiss Faserstoff hervorgehen lässt.

In der pancreatischen Flüssigkeit findet sich nach Bérnard eine Substanz, welche im Allgemeinen ganz wie Eiweissstoff sich verhält, aber sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie mit absolutem Alkohol geronnen nach gelindem Trocknen in Wasser sich leicht und vollständig wieder löst. Ihre wässrige Lösung ist klebrig und gibt mit Oel sogleich eine Emulsion.

Reichert hat ächte Krystalle (*Tetraeder*) eines albuminartigen Körpers auf der Oberfläche der Placenta und Hüllen eines fast reifen Meerschweinfötus beschrieben, welche mehrere für Krystalle unerhörte Eigenschaften dargeboten haben sollen: sie waren nämlich fast weich und in der Art elastisch, dass sie nach dem Zusammendrücken wieder ihre Krystallform annahmen; ferner verbanden sie sich mit mehre-

ren Stoffen unter konstanter gesetzmässiger Veränderung des Volums, aber mit Beibehaltung der Krytallform. Es findet sich in dieser Mittheilung eine solche Häufung von ausserordentlichen Beobachtungen, dass der Bericht von einem krystallisirten Proteïnkörper darin noch als das wenigst Wunderbare erscheint.

Das gelöste Eiweiss ist im Pflanzen- und Thierreich ausserordentlich verbreitet, und wohl der wichtigste und beständigste Bestandtheil aller pflanzlichen und thierischen Nahrungssäfte. Für das Zellenleben scheint es durchaus unentbehrlich zu seyn. Es ist wegen seiner Löslichkeit und seiner allgemeinen Verbreitung derjenige Proteïnstoff, der die meisten Umwandlungen erleidet, und so zu den mannigfaltigsten Lebenszwecken verwendet werden kann, indem es theils unmittelbar zur Erzeugung anderer Stoffe das Material darbietet, theils mittelbar (durch seine Umsetzungsfähigkeit) zu den verschiedensten Umsetzungen anderer Substanzen (als Ferment) in den Lebenserscheinungen den Anstoss gibt. Die pflanzlichen sowie die thierischen Säfte faulen, wenn sie den lebenden Organismen entzogen werden, oder beim Tode der letzteren, gewöhnlich eben nur wegen ihres Eiweissgehaltes; pflanzliche und thierische Stoffe werden daher im Allgemeinen am besten konservirt, indem man ihr Eiweiss auf irgend eine Art unlöslich, unverweslich macht, und Pflanzenextrakte werden am haltbarsten, wenn das Eiweiss der Pflanzensäfte vorher (etwa durch Aufkochen) aus ihnen vollständig abgeschieden und entfernt worden ist.

Die meisten Salze der Erden und schweren Metalloxyde geben mit Eiweiss schwer-lösliche Verbindungen, die sich aber häufig im Ueberschuss des Salzes oder der Eiweisslösung wieder auflösen können. In diesen Verbindungen ist oft neben Eiweiss auch noch ein Theil der Säure des angewandten Salzes mit enthalten, so dass die Verbindung nicht sowohl als sogenanntes Albuminat der Basis, denn als ein gepaartes basisches Salz sich betrachten lassen dürfte, worin das Eiweiss die Rolle des Paarlings übernommen zu haben scheint. Solche Verbindungen sind von hoher Wichtigkeit für die Arzneimittellehre, denn es müssen z. B. beim Gebrauche von löslichen Metallsalzen, theils schon in den Darmsäften, vorzüglich aber im Blute, häufig derartige Verbindungen gebildet und dadurch die Wirkungen der dargereichten Metallsalze mannigfach abgeändert werden. In gewissen Fällen entstehen bei giftigen Metallsalzen durchaus keine giftigen Wirkungen, wenn gleichzeitig eiweisshaltige Flüssigkeiten eingenommen werden, indem dann schon im Magen unlösliche Verbindungen von Eiweiss und Metallsalz (oder auch Eiweiss und Metalloxyd) entstehen und so das Metall gar nicht in das Blut aufgenommen werden kann. Daher die vielgerühmte Wirksamkeit von Eiweiss als Gegengift, z. B. bei Vergiftungen mit Aetzsublimat, wobei überdiess die Dienste desselben als einer einhüllenden, mechanisch die Aetzung verhindernden Substanz hoch angeschlagen werden dürfen.

Manche sehr verdünnte Eiweisslösungen gerinnen erst bei 100^0, ja zuweilen wird nur durch mehrmaliges Aufkochen alles Eiweiss aus ihnen abgeschieden. Die Gründe hievon sind nicht genau bekannt; die Gegenwart gewisser Salze oder Salzbasen (besonders Natron), vielleicht auch von ganz kleinen Säuremengen kann hie und da die Veranlassung geben; etwas mehr Säure macht dann zuweilen die Gerinnung vollständig; zuviel Säure könnte wieder etwas Eiweiss in Lösung bringen.

Die Nachweisung des Eiweisses beruht auf dessen Gerinnung (in Flocken) beim Kochen; lösen sich die Flocken leicht in Salzsäure auf, so können oft Phosphate scheinbar die Anwesenheit von Eiweiss andeuten, obgleich von letzterem keine Spur zugegen war (so beim Harn). Ein Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beschleunigt häufig das Koaguliren durch Erhitzen wesentlich.

Das Eiweiss ist unzweifelhaft derjenige Proteïnkörper, der von den Pflanzen überall und in grösster Menge erzeugt wird, und der, wenn überhaupt mit einiger, so doch jedenfalls mit der geringsten Abänderung in seinen Eigenschaften in den Thierkörper gelangt, und zu einem Hauptbestandtheil desselben wird. Die natürlich vorkommenden Eiweisslösungen enthalten immer Salze und etwas Fett beigemengt; da sie meist alkalisch reagiren, so vermuthet man, dass das Eiweiss in diesen Fällen als Albuminnatron vorzüglich auftrete. Uebrigens ist es neuester Zeit gelungen (Wurtz), ein salz- und natronfreies Albumin darzustellen, das noch im Wasser löslich ist.

Rüling fand im	Pflanzenalbumin .	0,7 — 0,9%	Schwefel.
„ „	Eiweiss der Eier .	1,7%	
„ „	Eiweiss des Blutserums	1,3 — 1,2%	„

Mulder erhielt neuester Zeit aus dem mit Eiweiss bereiteten Proteïn noch 1,6% Schwefel (der sich aber darin in einer Form fand, die weder auf Silber noch Blei reagirte).

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit des Eiweisses für den thierischen Haushalt lässt sich im Voraus erwarten, dass starke Eiweissentleerungen in Krankheiten, namentlich wenn sie längere Zeit andauern, den Organismus sehr angreifen müssen. Solche Ausscheidungen finden namentlich durch die Nieren (bei der sogenannten Albuminurie), durch den Darmkanal, dann durch Bildung von Ausschwitzungen und Ergüssen, endlich bei starken Blutentleerungen und Blutungen statt. Der Eiter ist gewöhnlich reich an Eiweiss; die sogenannten Lungenknoten (Tuberkeln) sind am wahrscheinlichsten als Eiweissablagerungen anzusehen, doch lässt sich diese Behauptung bis jetzt nicht geradezu beweisen.

Das Eiweiss dient als eines der kräftigsten Nahrungsmittel, und wir geniessen es unter vielerlei Formen in thierischen und pflanzlichen Nahrungsmitteln. Kommt es gelöst in den Magen, so scheint es hier immer zuerst geronnen und erst nachher wieder gelöst und aufgesaugt zu werden. Der Zweck dieser Umwandlungen ist nicht bekannt. Sonst werden Eiweisslösungen hauptsächlich noch zum Klären trüber Flüssigkeiten benützt, indem man sie in letztere einrührt und dann erhitzt; die entstehenden Flocken schliessen die in der Flüssigkeit suspendirten trübenden Theilchen ein, und lassen sich mit ihnen als Schaum entfernen. Ausserdem verwendet der Buchbinder Eiweiss zum Grundiren beim Vergolden; dann dient es noch zum Appretiren und mit Kalk vermengt zur Bereitung von Kitten.

2. Käsestoff, Caseïn.

Gerinnt in seiner löslichen Form ebenfalls nicht freiwillig, wohl aber durch Erhitzen und zwar nicht in Flocken, sondern in Häuten (am deutlichsten bei der Milchhaut wahrzunehmen). Durch die meisten Säuren gerinnt er in Flocken, die vom Eiweissgerinnsel nicht sicher unterscheidbar sind. Durch den Labmagen wird er geronnen.

In den lebenden Wesen kommt der Käsestoff entschieden in viel geringerer Verbreitung vor, als der Eiweissstoff. Auch hier ist derselbe ungeschlichtete Streit wie beim letzteren, ob nämlich das sogenannte Legumin (der Pflanzenkäsestoff) vom thierischen Käsestoff wesentlich verschieden oder aber damit identisch ist. Im Pflanzenreich hat man ihn desshalb Legumin genannt, weil er hauptsächlich in den Hülsenfrüchten (aus der Familie der *Leguminosae*) entdeckt wurde. Bei den Thieren ist er ein Hauptbestandtheil der Säugthiermilch, nach neuen Angaben kommt er im Blute nur bei säugenden Frauen vor (Guillot). Manche Chemiker haben auch das Globulin und Krystallin für Käsestoff erklärt, wofür aber nur wenige Aehnlichkeiten in den Eigenschaften sprechen, während weit mehrere sich dafür anführen lassen, dass sie eine eigenthümliche Proteïnmodification darstellen. Wir werden sie weiter unten beschreiben. Je nach seinem Vorkommen zeigt übrigens das Caseïn einige Verschiedenheiten; so wird der Käsestoff der menschlichen Milch durch manche organische Säuren und die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) nur unvollkommen, der der Kuhmilch beinahe vollständig gefällt.

Auch das Fällungsmittel hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Caseïns; das mit Lab gefällte ist in kohlensauren Alkalien unlöslich, das durch Säuren gefällte leicht löslich. Beim Gerinnen durch Lab scheidet sich das Caseïn aus einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung aus, und enthält die phosphorsauren Erdsalze der Milch in chemischer Verbindung; in süssen Molken fehlen daher diese Salze. Beim Fällen mit überschüssigen Säuren lösen sich diese Salze, sie finden sich also in den sauren Molken.

Die Ursachen der Verschiedenheiten des Käsestoffs vom Eiweiss sind nicht gekannt. Sein Schwefelgehalt wird von Rüling zu 1,0, von Mulder zu 0,9% angegeben; nach letzterem soll er keinen unoxydirten Phosphor enthalten. Im Krystallin fand Rüling 1,1—1,2% S. So wie der Käsestoff aus der Milch gewonnen wird, enthält er wohl jedenfalls die Häute der Milchkügelchen eingemengt. Durch Beimischung von Alkali erhalten Eiweisslösungen nicht selten die Eigenschaft, in Häuten gerade wie Käsestoff zu gerinnen, und bei 75° keine Flocken abzuscheiden; dass das Albumin dadurch wirklich in letzteren umgewandelt worden sey, ist desshalb nicht wahrscheinlich, weil Lab es nicht gerinnen macht. In den pflanzlichen und thierischen Säften ist er immer von vielen Salzen und Fett begleitet, namentlich ist er reich an Phosphaten.

Aus der Milch stellt man ihn gewöhnlich durch Zusatz von Säuren oder Lab dar, reinigt ihn durch Auswaschen, Behandeln mit Aether u. s. w. Wir haben nicht einmal eine Vermuthung über seinen speciellen physiologischen Nutzen, besonders darüber, warum der Säugling gerade nur in dieser Form die Proteïnnahrung geniesst; ebenso wenig wissen wir über die Art seiner Entstehung aus Eiweiss, die wahrscheinlich in der weiblichen Brustdrüse vorzugsweise stattfindet.

Ueber die Milch so wie über den Käse siehe den Schluss dieses Kapitels.

Anhang zum Eiweiss- und Käsestoff.

Globulin und Krystallin sind wohl unter sich identisch; es findet sich diese Materie, die zwischen Eiweiss und Käsestoff in der Mitte steht, als Hauptbestandtheil der Blutkörperchen im Blute, dann in concentrirter Lösung in den Zellen der Krystalllinse. Ihre Lösung koagulirt ziemlich schwer beim Er-

hitzen (deutlich erst bei 90°) und scheidet dann höckerige Häute oder kuglige Flocken aus. Durch Essigsäure wird sie nicht gefällt, ausser beim Erhitzen oder beim genauen Neutralisiren der zugefügten Säure mit Ammoniak. Diese letzte Eigenschaft findet sich sonst bei keinem für sich löslichen Proteïnkörper, dagegen allgemein nach ihrer Koagulation, wenn sie mit Säuren wieder in Lösung gebracht worden sind.

Vitellin wurde der eiweisshaltige Bestandtheil des Eigelbs (Dotters) genannt und als ein besonderer Proteïnkörper häufig aufgeführt. Nach der neuesten Untersuchung von Lehmann ist er ein Gemenge von Eiweiss mit Caseïn. Die amorphen Dotterkörnchen sind nach ihm reines alkalifreies Caseïn, in der Zwischenzellsubstanz des Dotters ist dagegen Albuminlösung.

Die wichtigen Fermente Emulsin (in den Mandeln) und Myrosin (in den Senfsamen) werden von den meisten Chemikern der Betrachtung des Pflanzen-Eiweisses oder -Käsestoffs angereiht. Ueber ihre Wirkungen soll bei den entsprechenden Gährungsmaterialien näher gehandelt werden; hier ist nur hervorzuheben, dass ihre gährungserregende Kraft (wenigstens beim Emulsin) nicht immer eine ganz specifische, d. h. auf ein einzelnes Gährungsmaterial ausschliesslich beschränkte, ist. Uebrigens hat nach der neuesten Arbeit (von Bull) das Emulsin eine von den Proteïnkörpern sehr abweichende Zusammensetzung, indem es viel weniger C (bloss 43%) und N (bloss 11%) erhalten soll. Er stellte es aus der Mandelkleie dar, indem er deren wässrigen Auszug bei 25° etwa 12 Stunden stehen liess, einen begleitenden Proteïnkörper durch Essigsäure ausfällte, und dann das Emulsin mit Alkohol niederschlug. Es war dann (nach dem Trocknen) eine bräunliche, gummiartige Substanz, die aus 10 $(C^9H^9NO^6) + S$ zusammengesetzt war. Trocken auf 100° erhitzt, wirkte es noch auf Amygdalin, dagegen nicht mehr, wenn seine Lösung gekocht worden war.

Ob die Diastase (siehe oben) hierher gehört, ist eben so wenig sicher zu entscheiden, als ob das sogenannte Pepsin wirklich ein Proteïnkörper ist, der sich in Umsetzung befindet, oder ob nicht vielleicht hier, wie bei Diastase und Emulsin, ein eigentliches Ferment neben einem Proteïnstoffe vorkommt, den es sehr hartnäckig begleitet, und von dem es bis jetzt nicht isolirt werden konnte.

Das Pepsin wird von den tiefer liegenden Zellen der Magenschleimhaut abgesondert, und ist dadurch ausgezeichnet, dass es, mit angesäuertem Wasser versetzt, geronnene Proteïnkörper auflöst, welches Vermögen die sehr verdünnte Säure allein nicht oder nur in sehr schwachem Grade besitzt. Das von Wasmann aus der Magenschleimhaut mit Wasser von 34° ausgezogene, durch Behandeln mit essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff gereinigte Pepsin wird durch verdünnte Säuren gefällt, in deren Ueberschuss wieder gelöst, und soll durch Cyaneisenkalium nicht gefällt werden (hienach wäre es kein Proteïnstoff). Seine verdauende (lösende) Kraft für unlösliche Proteïnkörper soll ausserordentlich bedeutend seyn, aber durch Kochen wieder aufgehoben werden. Schmidt erklärt es für eine gepaarte Salzsäure, sogenannte Pepsinchlorwasserstoffsäure, die mit den Proteïnstoffen, leimgebenden Substanzen u. s. w. lösliche Verbindungen liefere; ihre Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sollen leicht-, die mit schweren Metalloxyden schwer- oder unlöslich seyn. Bei 70° fallen aus ihr Flocken nieder, indem sie sich in Salzsäure und Pepsin zer-

lege, und damit ihre Wirksamkeit einbüsse. Es ist noch keine Elementaranalyse des Pepsins unternommen worden.

3. Faserstoff, Fibrin.

Findet sich in einigen thierischen Flüssigkeiten, nämlich im Blute und in der Lymphe gelöst, aber gewöhnlich nur so lange, als dieselben sich im Bereiche des lebenden Organismus befinden. Im Pflanzenreich ist das gelöste Fibrin bis jetzt noch nirgends angetroffen worden, denn die Analogien, die Schultz zwischen dem Kautschuk mancher Pflanzensäfte und dem Thierfaserstoff aufzustellen versuchte, sind durchaus haltlos. In gewissen pathologischen Flüssigkeiten (manchen Exsudaten) findet sich ebenfalls Faserstoff gelöst. Der einzige wesentliche Charakter des gelösten Faserstoffs ist der, dass er beim Entziehen des Lebenseinflusses freiwillig gerinnt, einen sogenannten Faserstoffkuchen bildet. Ueber die Ursachen dieser Gerinnung sind seit Hippokrates die mannigfachsten Vermuthungen aufgestellt worden, ohne dass man zu einer irgend befriedigenden Aufklärung gelangt wäre. Man hat nach und nach eine Reihe sehr verschiedener Stoffe kennen gelernt, welche die Gerinnung theils beschleunigen, theils verlangsamen; aber man ist durch alle diese Versuche der eigentlichen Lösung der Frage, warum das natürlich gelöste Fibrin von selbst gerinnbar sey, um Nichts näher gerückt. Unter gewissen Umständen tritt im Blute, in Exsudaten und anderen fibrinhaltigen Flüssigkeiten die Gerinnung sehr spät ein; man ist über diese oft höchst auffallende Modification der wichtigsten Eigenschaft des gelösten Faserstoffs noch sehr im Dunkeln, und es muss der Zukunft die Entscheidung überlassen bleiben, ob in diesen Fällen der Faserstoff selbst Modificationen erlitten habe, oder ob dieses verspätete Gerinnen Folge von fremden Beimischungen, von verschiedenen Verdünnungsverhältnissen oder sonstigen äusseren Einwirkungen seye.

Der geronnene (fest gewordene) Faserstoff zersetzt Wasserstoffsuperoxyd und scheint überhaupt eine Substanz zu seyn, die sich in fortdauernder Umsetzung befindet; im feuchten Zustande an der Luft liegend, absorbirt er Sauerstoff und gibt viel Kohlensäure aus (Scherer).

Ob der Faserstoff im Blute und der Lymphe immer und überall identisch ist, oder ob er nicht unter verschiedenen Umständen wirklich gewisse Abänderungen erleidet, ist noch nicht sicher ausgemacht; der Faserstoff der Gewebe, z. B. der Muskeln (siehe diese), ist jedenfalls verschieden vom Blutfaserstoffe, ja das venöse und das arterielle Blutfibrin selbst zeigen einige Verschiedenheiten (im Verhalten zu Lösungsmitteln). Nach diesem könnte man versucht seyn, die Benennung Faserstoff nur als Gattungsbegriff gelten zu lassen. Doch sind über alle diese Punkte unsere Kenntnisse noch ganz unbefriedigend. Ein bedeutungsvoller Bestandtheil des Blutfibrins ist sein konstanter Eisengehalt; es kann nicht eisenfrei dargestellt werden, und seine Asche enthält immer Eisen, auch wenn sie ganz weiss ist (Liebig).

Rüling erhielt aus Fibrin 1,2—1,3%, Mulder neuester Zeit 1,1% Schwefel. In dem daraus dargestellten Proteïn fand Mulder noch 0,7% Schwefel; er gibt an, dass es ihm gelungen sey, durch Einleiten von schwefliger Säure u. s. w. diesem

Proteïn wieder die ursprüngliche, ja eine noch grössere Schwefelmenge beizumengen, als das natürliche Fibrin enthalten hatte.

Die künstlichen Auflösungen des thierischen Faserstoffs (in Alkalien, Säuren, Salzen u. s. w.) haben den Hauptcharakter desselben, nämlich die freiwillige Gerinnbarkeit verloren, und man könnte fragen, ob sie nicht eben dadurch in Eiweiss übergegangen seyen. Ueber die Umwandlung des Faserstoffs in Albumin durch Fäulniss wurde schon S. 104 gesprochen.

B. In Wasser unlösliche, in kochendem Weingeist lösliche Proteïnstoffe.

Hierher ist mit Bestimmtheit nur der Pflanzenleim (Gliadin) zu stellen, der aus dem sogenannten Kleber einiger Getreidearten durch Auskochen mit Weingeist gewonnen wird. Nach Berzelius und Saussure ist ihm noch ein weiterer Körper, das Mucin, beigemengt. Der Pflanzenleim ist klebrig, geschmacklos, und die Ursache, dass Mehl mit Wasser angerührt einen Teig bildet. Sonst hat er die grösste Aehnlichkeit mit dem geronnenen Eiweiss oder Käsestoff. — Mehrere der früher besprochenen Proteïnstoffe sind übrigens nach ihrer Gerinnung auch in siedendem Weingeist ziemlich löslich, so besonders der Käsestoff und das Globulin.

C. In Wasser und in Alkohol unlösliche Proteïnkörper.

In diese Abtheilung gehören zuerst die Gerinnsel der in A aufgezählten Stoffe, die sobald sie einmal den koagulirten Zustand angenommen haben, in Wasser ganz unlöslich geworden sind und von einander nicht mehr unterschieden werden können; dann der Kleber, wenigstens dessen in kochendem Weingeist unlöslicher Bestandtheil, der Zymom (von ζυμωμα, Sauerteig) oder auch Pflanzenfibrin genannt worden ist; ferner die Hauptbestandtheile der Muskelsubstanz oder des Fleisches, der Haare, Hufe, des Schildpatts, des Fischbeins, der Hörner, Nägel u. s. w.; endlich vielleicht die Grundlage des Drüsengewebs, so die eigentliche Lebersubstanz, das Nierenparenchym u. A. Auch der proteïnartige Stoff der Bierhefe ist wenigstens theilweise unlöslich in den genannten Lösungsmitteln. Wir wollen nun die wichtigeren der angegebenen Proteïnsubstanzen einzeln durchgehen.

Der Kleber. Man erhält ihn durch Auskneten von Weizenmehl in einem Leinwandsäckchen unter Wasser, wobei das Stärkmehl und die löslichen Bestandtheile durch die Poren der Leinwand heraustreten, der Kleber aber als eine sehr elastische, fadenziehende, graue Substanz zurückbleibt, die bei dieser Bereitungsweise übrigens immer Spuren von Cellulose und Amylum zurückhält. Durch siedenden Alkohol kann aus dem getrockneten Kleber der Pflanzenleim entfernt werden, aber es dürfte bis jetzt unmöglich seyn, den rückständigen unlöslichen Proteïnkörper ganz rein und unverändert darzustellen. Durch Auflösen in Säuren oder Alkalien würden nämlich Stärkmehl und Cellulose zwar zurückbleiben, aber es ist immer fraglich, ob der Kleber durch diese künstliche Lösung nicht in seiner Mischung Modificationen erleidet.

Der Kleber im rohen Zustande, d. h. das Gemeng von Zymom und Gliadin, wie es in manchen Cerealiensamen vorkommt, ist von der höchsten Wichtigkeit

für die **Brodbereitung**, wie am anschaulichsten aus der Schilderung dieser Bereitung sich ergeben dürfte. Um nämlich Brod zu bereiten, wird ein kleberhaltiges Mehl (Mischung von Kleber und Stärkmehl), Wasser und Hefe erfordert, der man gewöhnlich noch Kochsalz beifügt. Das Gemenge aus diesen Stoffen in geeigneten Verhältnissen wird zu einem Teig angerührt, dieser tüchtig durchgeknetet, in einer warmen Stube mehrere Stunden lang der Gährung überlassen. wobei der Teig durch Kohlensäureentwicklung porös wird (geht) und sich erhebt, dann in Laibform gebracht, mit einer feuchten Bürste überstrichen (damit die Oberfläche nicht durch zu starkes Austrocknen Risse bekömmt) und endlich in Backöfen bei 160—250^0 gebacken. Die Erklärung dieses altherkömmlichen Verfahrens, das kaum rationeller und praktischer gedacht werden könnte, ist folgende: das Anrühren und Durchkneten dient zur gleichförmigen Mischung, und gibt durch innige Durchfeuchtung dem Kleber in allen Theilen des Teigs die gehörige zähelastische Beschaffenheit und bindende Kraft; gleichzeitig beginnt die Umwandlung eines Antheils von Stärkmehl, indem daraus etwas Dextrin und Zucker entsteht (letzterer ist nach den Versuchen von Mitscherlich und Kroker in den Getreidesamen nicht schon vorgebildet, wie man früher glaubte). Beim mehrstündigen Stehenlassen in geeigneter Temperatur schreitet diese Stärkmehlumwandlung weiter vor sich, zugleich aber wirkt jetzt die Hefe auf den eben entstandenen Zucker, indem sie denselben in Alkohol und Kohlensäure zerfallen macht. Hierdurch erklärt sich das sogenannte Aufgehen des Teigs, indem die Kohlensäureblasen ihn zu durchbrechen suchen, aber in der elastisch zähen Masse sich grösstentheils fangen, und so dieselbe als weichschwammige, poröse Masse erscheinen lassen. Man hat in England schon Versuche angestellt, den bei der Brodgährung und dem Brodbacken sich entwickelnden Alkohol aufzufangen, und so einen Nebengewinn dabei zu erzielen; wenn diese Versuche wegen der complicirten und kostspieligen Apparate, die dazu erfordert wurden, auch bislang keinen Vortheil brachten, so erweisen sie doch unumstösslich die reichliche Weingeistbildung bei diesem Vorgang. Der durch keine andere Substanz zu ersetzende Nutzen des Klebers ist eben seine Eigenschaft, mit Wasser eine elastischzähe Masse zu bilden, und so bei dieser Gährung das Poröswerden des Teiges zu vermitteln; alle stärkmehlreichen Substanzen, die wie z. B. die Leguminosensaamen oder die Kartoffeln keinen Kleber, sondern andere Proteïnstoffe enthalten, taugen daher für sich allein genommen, nicht zur Gewinnung eines leichten, porösen Brodes, und gerade von dieser Porosität hängt dessen leichte Verdaulichkeit vorzugsweise ab. Durch das Backen wird die Gährung unterbrochen, namentlich ihr Vorschreiten zur Essigbildung verhindert; zugleich gewinnt dadurch die vorher weiche Masse eine gewisse Festigkeit, und es wird durch Verdampfen von Wasser und Alkohol die Porosität noch gesteigert. Das Stärkmehl im Innern des Brodes scheint eine kleisterartige Umwandlung zu erleiden, theilweise geht es auch hier in Dextrin über; in der Brodrinde wird alles in Dextrin verwandelt, und dieses entwickelt durch einen leichten Röstprocess noch eine Art gelbbrauner, assamarhaltiger Materie von angenehmem Geschmack.

Man hat hinsichtlich der Anfertigung dieses wichtigsten aller menschlichen Nahrungsmittel eine grosse Zahl von sogenannten Verbesserungsvorschlägen gemacht, von welchen aber die wenigsten wahrhafte Verbesserungen erzielten. Von chemischen

Räthen soll nur derjenige angeführt werden, welcher darauf ausgeht, die Auflockerung und Porosität des Brodes nicht auf Kosten eines Theils von Stärkmehl, sondern durch eine künstliche Kohlensäureentwicklung im Innern des Teiges zu erreichen. Es wurden zu dem Endzweck doppelt kohlensaures Natron und Salzsäure in solchen Verhältnissen anempfohlen, dass sie, mit dem Teig gemischt, geradezu Kochsalz und Kohlensäure erzeugen. In England haben diese Versuche, sogenanntes ungegohrenes und doch poröses Brod zu bereiten, schon manche Erfolge erzielen lassen, wie ich mich selbst davon überzeugen konnte. Doch ist die Ersparniss dabei keine bedeutende, und die gelungene Ausführung erfordert ziemliche Kenntnisse und Uebung.

Vor allen angepriesenen sogenannten Brod- oder besser Mehl-Ersatzmitteln in der Brodbereitung ist in Wirklichkeit nur der Malzteig als ein solches anzusehen. Es wird derselbe bei der Bereitung der Bierwürze als Nebenprodukt erhalten, und bisher nur zur Viehfütterung verwendet. Er enthält noch unzersetztes Stärkmehl, ist aber namentlich kleberreich, und eignet sich daher vorzüglich als wohlfeiler Zusatz zu solchem Mehle, das arm an Proteïnstoffen ist, z. B. zu einer Mischung von Getreide- und Kartoffelmehl. Für sich allein lässt er sich nicht zu porösem, leichtem Brod verbacken, dagegen fielen in dem letzten Theurungsjahre die Versuche in Württemberg sehr günstig aus, bei welchen er etwa zu gleichen Theilen mit Getreidemehl verbacken wurde (Essig). In allen anderen, so zahlreich und oft so pomphaft angepriesenen Mehlsurrogaten fehlt es theils an der geeigneten Menge Proteïnstoff, oder aber dieser ist darin nicht in der zur Brodbereitung geeigneten Form vorhanden (so in den Saamen der Hülsenfrüchte, die immer nur ein sehr schweres Brod liefern); endlich finden sich manche der vorgeschlagenen Substanzen nicht in der erforderlichen Menge, oder sie belästigen durch unverdaulichen Ballast die Verdauungsorgane, und erweisen sich dadurch als unzweckmässig. (Siehe meine Schrift über die Brodsurrogate.)

Die Verfälschungen des Brodes beruhen theils auf Mehlverfälschungen, von deren Ermittlung schon früher die Rede war. Ausserdem werden in Frankreich und Belgien nicht selten dem Brodteige (besonders bei geringen Mehlsorten) kleine Mengen von Alaun oder Kupfervitriol beigemischt, die auf eine noch nicht aufgeklärte Weise solches Brod ausserordentlich weiss und locker erscheinen lassen, aber bei einem täglich und in solcher Menge genossenen Nahrungsmittel gesundheitsschädlich wirken müssen, selbst wenn diese Zusätze auch nur in sehr geringer Quantität geschehen. Beide Verunreinigungen entdeckt man in dem eingeäscherten Brode, indem man dasselbe mit Salzsäure auszieht, und die Lösung nach den Regeln der unorganischen Analytik auf Thonerde oder Kupferoxyd prüft. — Gut gebackenes Brod enthält zwischen 43 und 51% Wasser; ein grösserer Wassergehalt macht dasselbe schwer und zur Schimmelbildung geneigt. — Der Kleber, der bei der früher berührten Martin'schen Methode der Stärkegewinnung nebenbei erhalten wird, ist ein treffliches Surrogat für gewisse kleberarme Mehlsorten und ein passender Zusatz für manche Bäckerwaaren, wie Nudeln u. s. w. Man hat schon ein sogenanntes reines Kleberbrod, mit gar keinem oder mit höchst wenig Stärkmehl bereitet, das namentlich bei der Zuckerharnruhr ein zweckmässiges Nahrungsmittel seyn soll, da man dabei oft alle Amylumzufuhr möglichst abschneiden will; übrigens kann es kaum den Namen Brod verdienen.

Die Bierhefe besteht aus mikroskopischen Zellen, die nach Mulder's und meinen Versuchen eine Cellulosehülle und einen zur Umsetzung äusserst geneigten

Proteïnkörper als Inhalt besitzen. Zwischen Oberhefe, die sich bei stürmischer Gährung der Bierwürze, besonders bei etwas höherer Temperatur ausscheidet, und durch die grössere Kohlensäuremenge als Schaum auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit erhält (daher der Name) und zwischen der Unterhefe mögen Vegetationsverschiedenheiten bestehen (Mitscherlich), aber chemisch kommen beide nach meinen und Wagner's Versuchen ganz mit einander überein. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit auf Zucker durch Kochen, durch Fäulniss, durch eine Menge gährungswidriger Substanzen. Merkwürdig ist, dass arsenige Säure ihre gährungerregende Kraft nicht aufhebt, und dass Blausäure dieses nur vorübergehend bewirkt. Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoffschwefel werden von der frischen Hefe nach meinen Beobachtungen zersetzt, nicht mehr aber, wenn sie gekocht wurde. Durch mechanische Zertrümmerungen der Hefenzellen (auf dem Reibstein, Lüdersdorf), verlieren die Hefenzellen ihre gewöhnliche gährungerregende Kraft; doch erhält man hieraus keinen Aufschluss darüber, ob die Hefenzellen als Organismen, oder nur chemisch als sich umsetzende Substanz, den Zucker in Gährung versetzen, da dabei die Zusammensetzung der Hefe wesentliche Veränderungen erleidet (Schmidt); die zermalmten Hefenzellen liefern mit Zuckerwasser Milchsäure, aber keinen Alkohol. Auch auf den Harnstoff wirkt die Hefe als Ferment, indem sie ihn in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt. Schmidt fand in der Hefenzelle neben Kalkphosphat auch noch oxalsauren Kalk, der ja auch sonst nur selten den Pflanzenzellen fehlen dürfte. Ueber die Entstehung der Hefenzellen in zuckerhaltigen klaren Pflanzenzensäften sind die Ansichten getheilt, die neueste Arbeit darüber wurde von Struve und Döpping unternommen; sie fanden, dass zur ersten Einleitung der Weingeistgährung der Sauerstoff nicht unumgänglich nöthig ist, wie es früher nach den Versuchen von Gay Lussac hatte scheinen wollen; dagegen war er nothwendig zur Entstehung der Hefenzellen. Diese scheinen überall da zu entstehen, wo wässerige Zuckerlösung mit Proteïnstoffen längere Zeit zusammen bleibt; das Wie der Entstehung ist jedenfalls noch ein Räthsel.

Die Weinhefe besteht wohl wesentlich aus denselben Zellen, wie die Bierhefe, aber sie ist immer mit Gerbstoff, Farbstoff, Weinstein u. A. verunreinigt. Die sogenannte Presshefe ist Bierhefe, aus welcher durch Druck möglichst alle Flüssigkeit entfernt worden ist, und die man nachher bei sehr mässiger Wärme getrocknet hat. So lässt sich Bierhefe, die sonst schnell verdirbt, noch am ehesten aufbewahren. Um sie noch länger zu conserviren, wird sie mit Weizenmehl zu einem steifen Teige geknetet, in dünne Blätter ausgerollt und durch Luftwärme getrocknet; mit frischem Bier angerührt und der Gährung überlassen, dann mit lauem Wasser und etwas Pottasche versetzt, soll sie wie frische Hefe zu gebrauchen seyn.

Die Muskeln (das Fleisch). Sie bestehen aus mikroskopisch kleinen Fäserchen (Fibrillen), die unter einander zu Bündeln vereinigt und mit Zellgewebscheiden umgeben sind. Zahllose solcher Bündel setzen den ganzen Muskel zusammen. Zwischen den Fasern verzweigen sich Nerven und Blutgefässe; der Inhalt der letzteren verursacht die rothe Farbe des Fleisches höherer Thiere; die Muskeln niederer Thiere sind gewöhnlich weiss. — Das Fleisch enthält etwa 77% Wasser und 23% festen Rückstand. Zwischen den Fleischarten verschiedener Thiere finden chemisch keine Verschiedenheiten, sondern nur kleine Mengenunterschiede rücksichtlich der einzelnen Bestandtheile statt. Die eigentlichen

Muskelfasern enthalten einen in Wasser unlöslichen Stoff, der geronnenem Faserstoff am ähnlichsten, aber damit nicht vollständig identisch ist.

Wenn man nämlich Blutfibrin mit Wasser übergiesst, welches $^1/_{10}$ % Salzsäure enthält, so quillt es in kurzer Zeit zu einer Gallerte auf, welche durch mehr Säure wieder zusammenschrumpft, ohne dass sich eine bemerkliche Menge davon löst. Dagegen löst sich das Muskelfibrin in solchem angesäuerten Wasser fast vollständig auf, und die Flüssigkeit erscheint nur durch Fetttheile trüb; bei der Neutralisation gerinnt die Lösung zu einem dicken Gallertbrei, welcher sich in überschüssigem Alkali leicht löst. Kochsalz und andere Salze bewirken darin ein Gerinnsel, das sich in vielem Wasser löst.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass dieser in salzsaurem Wasser so leicht lösliche Bestandtheil des Muskelfleisches in verschiedenen Thierarten in sehr ungleicher Menge vorhanden ist; so löst sich z. B. von der Faser des Ochsen und Huhns beinahe Alles auf, während vom Kalbfleisch weit über die Hälfte zurückbleibt. Der unlösliche Rückstand ist elastisch und weiss, aber gallertartig. — Die Zusammensetzung des Fleischfibrins weicht von der des Blutfibrins besonders im N-gehalt ab und nähert sich der des Albumins. Das Blutfibrin enthält mehr N, müsste also bei seiner Umwandlung in Muskelfaser N abgeben. Ausserdem fehlt dem Blutfibrin nie ein Eisengehalt.

Die Flüssigkeit, welche die Muskelfasern überall durchtränkt, ist durch freie Milchsäure sauer, und enthält überdiess zwei stickstoffhaltige krystallinische Bestandtheile, Kreatin und Kreatinin (siehe später), die auch in Harn übergehen; zuweilen auch eine stickstoffhaltige Säure, die Inosinsäure (Liebig). Der Inhalt der Blutgefässe ist alkalisch, und so berühren einander hier im lebenden Körper saure und alkalische Flüssigkeiten, nur durch feuchte Häute von einander getrennt; vielleicht dass dadurch elektrische Strömungen in den Muskeln entstehen (Liebig).

Um ein Bild der Zusammensetzung des Fleisches, als eines so wichtigen Nahrungsmittels, zu geben, sollen hier einige Ergebnisse meiner Untersuchung verschiedener Fleischarten folgen:

	Ochsenfleisch.	Kalbfleisch.	Schweinfleisch.	Fischfleisch.
Faser, mit Zellgewebe, Gefässen und Nerven	17,5	15—16	16,8	12
Eiweiss und Blutroth	2,2	3,2	2,4	5,6
Alkoholextract	1,5	1,1	1,7	1,2
Wasserextract	1,3	1,0	0,8	1,7
Wasser und Verlust	77,5	79,7	78,3	80—82.

Durch das Kochen des Fleisches wird eine wesentliche Aenderung in seiner Zusammensetzung bewirkt; je nach der Dauer des Kochens und der Wassermenge tritt eine mehr oder weniger vollständige Scheidung der löslichen von den unlöslichen Bestandtheilen ein. Die Fleischbrühe enthält [1]) lösliche phosphorsaure

[1]) Keller fand, dass etwa 90% der Fleischsalze durch Kochen in das Wasser übergehen, daher der sehr bedeutende Salzgehalt der Fleischbrühe; in dieser finden sich nur dreibasische phosphorsaure Salze, in der zurückbleibenden nur metaphosphorsaure. Die Asche des ganzen Fleisches ist neutral, die der ausgekochten Faser sauer, und die der Fleischbrühe alkalisch.

Salze, milchsaure Salze, und nur Spuren von phosphorsauren alkalischen Erden; diese bleiben dagegen in der gekochten Faser zurück (Liebig). Es ergibt sich hieraus, dass das gekochte Fleisch schon seinen unorganischen Bestandtheilen nach nicht wieder zu Fleisch werden kann, wenn es für sich verspeist wird (da ihm die so wichtigen löslichen Bestandtheile entzogen sind), ausser wenn gleichzeitig die Fleischbrühe genossen wird. Die schmeckenden und riechenden Bestandtheile des Fleiches (das sogenannte Osmazom und Zomidin, die wahrscheinlich Gemenge von Materien darstellen) gehen alle in die Fleischbrühe über. Beim langen Kochen mit Wasser wird die Faser hart, hornartig, schwerverdaulich.

Liebig räth wegen dieser Uebelstände folgende Zubereitungsmethode des Fleisches an: Man bringe es in schon kochendes Wasser, unterhalte das Sieden einige Minuten, schütte dann so viel kaltes Wasser hinzu, dass die Temperatur des Wassers auf 70° herabgebracht wird, und erhalte es in dieser Wärme einige Stunden. So gerinnt das Eiweiss alsbald auf der Faser, bildet eine Hülle um diese, die dem Wasser nicht mehr gestattet, das Innere der Fleischfaser auszulaugen, während sie doch dadurch mürbe gekocht wird. Auf diese Art zubereitet wird das gesottene Fleisch so schmackhaft wie gebratenes; natürlich hat die Fleischbrühe dann einen geringen Werth. — Das Braten ist ein Sieden des Fleisches in seinen eigenen Flüssigkeiten, die dabei also in keiner Weise verloren gehen; zugleich schmilzt sein Fett und bietet sammt der gerösteten Fleischoberfläche einigen Schutz gegen zu hohes Steigen der Temperatur im Innern des Fleisches, so dass es saftig bleibt. — Die sogenannten Bouillontafeln sind eingedampftes, von Eiweiss befreites Fleischextract; man erkennt ihre Güte am Geschmack und vorzüglich daran, dass sich nahe an 80% von ihnen in Weingeist lösen muss; die gewöhnlichen Suppentafeln sind oft so schlecht, dass sie kaum 5–8% in Weingeist löslicher Substanz (sog. Osmazom) enthalten.

Beim Einsalzen des Fleisches treten sehr wichtige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit mit dem Wasser derselben an das Salz, so dass die dabei entstehende Salzlake die Hauptbestandtheile einer concentrirten Fleischbrühe enthält. Offenbar ist demnach gesalzenes Fleisch nicht mehr gleichbedeutend mit frischem, nicht mehr so vollkommen nährend. Vielleicht erklärt sich hieraus ein Theil der Gesundheitsstörungen (Skorbut), bei sehr langen Seereisen, wenn die Schiffsmannschaft längere Zeit fast ausschliesslich auf Pöckelfleisch angewiesen ist. — Die Extractivstoffe des Fleisches sind nicht genau bekannt; sie wurden von Berzelius, Simon, von mir und von Bibra näher untersucht, allein es gelang nie, dieselben so rein darzustellen, dass sie einer Elementaranalyse hätten unterworfen werden können. — Die Aufbewahrungsmethoden des Fleisches beruhen theils auf der früher beschriebenen Appert'schen Methode, theils auf dem Einsalzen und Räuchern (wobei das Kreosot der wirksame Bestandtheil ist); für kürzere Zeit kann man auch durch Essig oder Gewürz diesen Zweck erreichen.

Die Nervenfäden bestehen aus einer Scheide, die aus leimgebendem und elastischem Gewebe zusammengesetzt ist, und aus einem halbflüssigen Inhalt, der während des Lebens von gleichmässiger Beschaffenheit, nach dem Tode sich in eine wässrige Eiweisssubstanz und in Fett scheidet. Mit Essigsäure kann man das Eiweiss, mit Aether das Fett entfernen. Gehirn und Rückenmark bestehen wahrscheinlich aus ganz denselben Substanzen, denen viel Fleischextract und phosphorsaure Salze beigemengt sind. Das Eiweiss ist in dem Nervensystem in einem halbgeronnenen, in Wasser nicht löslichen Zustande vorhanden, und scheint mit dem Alter darin immer härter zu werden (Dénis).

Die Eier. Die Vogeleier, die am genauesten untersucht sind und fast allein als Nahrungsmittel benützt werden, sind mit einer harten porösen Schale

umgeben, durch welche hindurch die Gasauswechslung bei der Entwicklung des Vogelfötus statt hat. Diese Schale besteht grösstentheils aus kohlensaurem Kalk (90—96%), dann noch aus phosphorsaurem Kalk und thierischer Materie. Das Eierweiss stellt ein sehr feinhäutiges Zellgewebe dar, in dessen Räume eine concentrirte Eiweisslösung eingeschlossen ist; der Wassergehalt des Eierweisses beträgt 86%. Der Dotter endlich oder das Eigelb besteht aus den Dotterkügelchen und Fetttröpfchen neben einer albuminhaltigen Flüssigkeit; seine wichtigsten chemischen Bestandtheile sind: Eiweiss und Caseïn; phosphorhaltiges und phosphorfreies Fett; Farbstoffe, Salze und Wasser (52%).

Die Karpfeneier zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Hühnereiern, nur scheint ihnen, wie den Eiern der niedereren Thiere überhaupt, das alkalische Eiweiss, welches gewöhnlich den Dotter umhüllt, zu fehlen. Gobley. Ueber die Fette der Eier s. das Kapitel von den Fetten.

Ueber die chemischen Veränderungen der Eier bei der Entwicklung des Fötus sind von Baudrimont und Martin St. Ange neuester Zeit Versuche ausgeführt worden, die sich sowohl auf die Eier der Vögel als auf die der froschartigen Thiere erstreckten. Wie zur Keimung der Pflanzensaamen, so ist auch zur Entwicklung der genannten Eier Sauerstoffzutritt eine unerlässliche Bedingung, und zwar nicht bloss zu ihrer Einleitung, sondern zu ihrer ganzen Fortführung. Es findet durch die feste Kalkschale des Vogelei's, wie durch die lederartige und häutige Schale niederer Thiere hindurch während der Entwicklung des Embryos beständig ein Gasaustausch statt, indem Sauerstoff aufgenommen, Kohlensäure, Stickstoff und die Spur einer schwefelhaltigen, nicht näher bekannten Verbindung ausgehaucht werden. Das Ei verliert während seiner Entwicklung an Gewicht, doch wird nicht aller aufgenommene Sauerstoff als Kohlensäure wieder ausgeschieden, sondern es bleibt ein Theil desselben von den Proteïnstoffen des Fötus gebunden. Das Fett verschwindet während der Entwicklung zu einem bedeutenden Theile, indem es verbrennt (wie bei keimenden ölhaltigen Saamen). Die Stickstoffausscheidung scheint von den Proteïnstoffen, die Kohlensäure-Aushauchung vom Fett grösstentheils herzurühren.

Die unorganischen Substanzen des Ei's erleiden bei seiner Entwicklung gewisse Veränderungen, theils chemischer Art, theils Veränderungen des Orts der Ablagerung, indem sie an gewissen Stellen gelöst und aufgesaugt und an anderen wieder niedergelegt werden. So scheinen Kalktheile aus der Schale weggenommen, und den sich entwickelnden Geweben zugeführt zu werden. Die absolute Menge der unorganischen Bestandtheile wird aber im Ei während seiner ganzen Entwicklung in keiner Weise verändert, da hier so wenig wie sonst irgendwo in der Natur Elemente geschaffen, oder in einander umgewandelt werden, sondern nur die von Anfang an dem Ei mitgegebenen unorganischen Verbindungen gewisse Umänderungen erleiden.

Anfangs durchdringt wohl der Sauerstoff die ganze Masse des Ei's; später wenn Blutgefässe entstanden sind, wird er von diesen zu allen Organen des Fötus geführt, und ist hier wohl in ähnlicher Weise thätig und unentbehrlich, wie in dem Blute des erwachsenen Thieres. Andere Gase wirken bei Entziehung des Sauerstoffs eben so hemmend auf das bebrütete Ei wie auf das entwickelte Thier, nur langsamer, so Kohlensäure, Wasserstoffgas u. s. w. Der Schwefelgehalt der

Proteïnkörper im Ei vermindert sich während der Bebrütung, vielleicht wird unter der Form von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Schwefel ausgeschieden. Die schleimigen Ueberzüge der Eier mancher froschartigen Thiere lassen den in Wasser gelösten Sauerstoff der Luft in ähnlicher Weise zum Fötus treten, wie die Kiemen der Fische zum Blut. Die Luft in der sogenannten Luftkammer des Ei's fanden die oben genannten Beobachter (anderen Angaben entgegen) sauerstoffreicher als die atmosphärische Luft. Die Schale der Eier dient nicht bloss um ihnen eine gewisse Festigkeit und Schutz gegen aussen zu geben, sondern namentlich auch zur Regelung des Gasaustausches und zur Verhinderung des Austrocknens. An der mit Salzsäure von ihren Kalksalzen befreiten Schalenhaut kann man, so wenig als an anderen thierischen Häuten, selbst mit dem besten Mikroskope keine Poren entdecken: diese müssen also ausserordentlich klein gedacht werden. Werden unbebrütete Vogeleier mit Wachs überzogen, oder noch besser in Kalkmilch eingelegt, so erhalten sie sich sehr lange frisch, indem dadurch der Sauerstoffzutritt, und so der Impuls zur Umsetzung des Eierproteïns abgeschnitten werden. Das Kalkhydrat verstopft hiebei die Poren, indem es sich an der Luft in kohlensauren Kalk verwandelt.

Das Blut wollen wir erst besprechen, wenn der Blutfarbstoff abgehandelt ist.

Die Milch. Sie stellt das eigenthümliche Absonderungsprodukt der Brustdrüse der Säugethiere dar, und ist die von der Natur zur ausschliesslichen Ernährung des Säuglings bestimmte Flüssigkeit. Sie ist daher ein Musterbild eines allen Anforderungen entsprechenden Nahrungsgemisches, ein universelles Nahrungsmittel. Sie enthält als stickstoffhaltige Substanz den Käsestoff (in gelöster Form; vielleicht noch eine besondere Proteïnsubstanz als Hülle der Butterkügelchen); als Respirationsmittel im Liebig'schen Sinne immer Fett (Butter) und gewöhnlich noch Milchzucker; endlich noch Extractivstoffe und die dem Organismus unentbehrlichen Salze, namentlich auch Phosphate. Alle diese Stoffe, mit Ausnahme des Fetts, sind darin in wässeriger, klarer Lösung; die aufgeschwemmten Butterkügelchen aber, die emulsionsartig und sehr innig darin vertheilt sind, lassen sie undurchsichtig und weiss erscheinen. Uebrigens sind die Butterkügelchen mikroskopisch klein, und man vermuthet nur desshalb eine Proteïnhülle bei denselben, weil sonst Fetttropfen mit einander beim Schütteln zusammenfliessen, weil sie durch Aether nicht vollständig gelöst werden, wenn nicht vorher Essigsäure (zur Lösung der Hülle) angewandt worden war, und weil endlich Essigsäure die Milchkügelchen in ihrer Form sehr verändert.

Die Verschiedenheiten der Milch bei verschiedenen Thieren beruhen hauptsächlich auf quantitativen Differenzen der einzelnen Bestandtheile; doch scheint der Käsestoff (wie schon bei dessen Besprechung angeführt wurde) selbst auch kleine qualitative Modificationen in den mancherlei Milcharten darzubieten. Der verschiedene Geruch rührt wahrscheinlich von kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren her, die bei verschiedenen Thieren in eigenthümlicher Form oder in verschiedenen Mengenverhältnissen der Milch beigemengt seyn mögen.

Die Milch enthält im Durchschnitt 87—90% Wasser. Die Art der Nahrung hat grossen Einfluss auf ihre Zusammensetzung; ist erstere sehr proteïnreich, so scheint sich die Menge des Caseïns zu steigern, doch nimmt damit nach

Thompson auch der Buttergehalt zu. Kohlenhydrate haben den grössten Einfluss auf den Milchzuckergehalt der Milch. Gewisse im Futter genossene Farbstoffe ertheilen der Milch eigenthümliche aber unschädliche Färbungen; so wird sie durch Färberröthe roth, durch einige Polygonum- und Mercurialisarten blau gefärbt; in letzterem Fall scheint eine Art Indigo im Thierkörper aus jenen Pflanzen erzeugt worden zu seyn. Zuweilen soll die blaue Färbung von blauen Vibrionen (Infusorien) herrühren.

Die Eigenschaften einer guten Milch sind gleichförmige dunkelweisse Farbe, hinreichende Dichtigkeit (etwa 1,03 spec. Gew.) und reichliche Rahmmenge; dann besonders noch Abwesenheit jedes fremden Beigeschmacks oder Geruchs.

Aus dem specifischen Gewicht lässt sich die Rahm- (Fett-) menge in dem Falle richtig entnehmen, wenn man sicher ist, dass kein Wasser beigemischt ist; denn beide, grössere Wasser- oder Fettquantität vermindern ihre Dichtigkeit. Beim Stehenlassen steigt der grössere Theil der Fettkügelchen (als Rahm) nach oben, und es findet diese theilweise mechanische Sonderung der Milchbestandtheile schon im Euter einigermassen statt, wesshalb die beim Melken zuletzt erhaltene Milch gewöhnlich die fettreichste ist (Reiset).

Frisch gemolkene Milch ist schwach alkalisch oder neutral; beim Stehen an der Luft aber wird, je wärmer die Temperatur um so leichter, ihr Käsestoff durch Sauerstoffaufnahme ein Gährungserreger für den Milchzucker, es wird aus letzterem Milchsäure erzeugt, mit deren Ueberhandnehmen der Käsestoff gerinnt, die Milch oft ganz fest wird, namentlich wenn sie wenig Wasser enthielt. Durch häufiges Aufkochen kann dieser freiwilligen Säuerung am besten entgegengewirkt werden, weil hierdurch die verschluckte Luft wieder verjagt, und so der Umsetzung des Käsestoffs vorgebeugt wird. Die Schleimhaut von jungen Kälbermagen (Lab) ist das kräftigste Mittel, den Käsestoff schnell zum Gerinnen zu bringen; ihre Wirkungsweise ist chemisch noch nicht sicher erklärt, sie bewirkt die Gerinnung sowohl bei saurer als alkalischer Reaktion der Milch. Jedenfalls scheint sie zuerst auf den Milchzucker zu wirken, und Milchsäure zu bilden (siehe Käsebereitung).

Unmittelbar nach der Geburt wird eine Milch abgesondert, die manche Verschiedenheiten von der späteren Milch zeigt. Man nennt erstere Colostrum. Sie ist reicher an Salzen, und hat nach Einigen schwach abführende Wirkungen. Ihre Butterkügelchen sind gewöhnlich zu grösseren Kugeln zusammengeklebt, die sogenannten Colostrumkörperchen von Donné. Nach Lassaigne und Boussingault findet sich in dem Colostrum bei Kühen häufig auch noch Eiweiss. Marchand fand in dem Colostrum einer Frau soviel Eiweiss, dass es, in siedendes Wasser getaucht, vollkommen gerann; häufig ist aber auch seine Menge höchst unbedeutend. Zuweilen kommt auch eine Milchabsonderung bei Männern und männlichen Thieren vor; ich habe einen milchgebenden Bock mit wohlausgebildeten Eutern und gleichzeitig ausgebildeten männlichen Geschlechtstheilen zu beobachten Gelegenheit gehabt, und dessen Milch in jeder Beziehung der gewöhnlichen Ziegenmilch analog gefunden.

Verfälschungen der Milch. Das sicherste aber auch umständlichste Mittel zu deren Entdeckung ist wohl die quantitative Analyse. Eine gute Kuhmilch enthält in 100 Theilen etwa

85—87 Wasser,
13—15 feste Bestandtheile,

4—3 Butter,
6—3 Caseïn,
5—2 Milchzucker und Extractivstoffe,
0,7—0,5 Salze, darunter etwa die Hälfte Phosphate.

Ziegen- und Schafmilch sind sehr concentrirte, besonders fettreiche Milcharten, während die Milch der Eselinnen viel wässriger, arm an Butter und Käsestoff, dagegen reich an Milchzucker ist, und daher für besonders leicht verdaulich bei geschwächten Personen gilt. Es existiren verschiedene Vorschriften zur Milchanalyse.

Eine praktische Methode ist folgende (Haidlen): man befeuchtet gebrannten Gyps mit Wasser, zerreibt ihn dann und trocknet vollständig im Wasserbad. Hierauf wiegt man ungefähr 10 Gramm davon ab, deren Pulver dann mit etwa 50 Gramm Milch in einer Porzellanschale gemischt und zum Sieden erhitzt wird. Hier vermittelt der Gyps die vollständige Gerinnung des Käsestoffes. Nach dem Erhitzen wird auf dem Wasserbad abgedampft, und der Rückstand so lange bei 100° getrocknet, bis er bei wiederholtem Wägen keinen Gewichtsverlust mehr ergibt. So erhält man die Menge des festen Rückstandes sammt Gyps, der Verlust gibt den Wassergehalt der Milch. Jetzt wird aus dem Rückstand mit Aether die Butter ausgezogen, und durch Trocknen und Wägen der Verlust an Fett ermittelt; dann wird mit Weingeist von 0,85 spec. Gewicht der Milchzucker entfernt, der Rückstand besteht jetzt nur noch aus Gyps, Käsestoff und den unorganischen Milchsalzen, Durch Einäschern wird das Caseïn (als Verlust) und die Aschenmenge (nach Abzug des Gypses) direct gefunden.

Die Methoden zur Ausmittlung eines betrügerischen Wasserzusatzes sind, die Analyse ausgenommen, alle sehr unsicher; schon oben wurde bemerkt, dass das specifische Gewicht keinen sichern Anhaltspunkt liefert, da ja auch ein Butterreichthum dasselbe vermindert; ist übrigens die Milch offenbar fettarm und doch sehr leicht, so ist Wasserzusatz sicher anzunehmen. Donné's Galaktoscop wurde als besonders praktisch gerühmt; dasselbe misst die relative Undurchsichtigkeit der Milch und lässt danach den Gehalt an Butterkügelchen schätzen; es besteht aus zwei Cylindern, die nach Art der Teleskope in einander passen, und deren jeder einen gläsernen Boden hat, der sein Lumen verschliesst. Man füllt nun in das Instrument die zu prüfende Milch ein, und richtet dann dasselbe gegen ein Lampenlicht von bestimmter Stärke so lange (durch Nachgiessen oder Herausnehmen von Milch, je nachdem es nothwendig ist), bis man beim Durchsehen durch die Gläser gerade noch die Flamme erkennt. Eine je kürzere Milchschicht hinreicht, letztere unsichtbar zu machen, um so fettreicher ist die Milch, vorausgesetzt, dass nicht künstliche Emulsionen oder andere trübe Flüssigkeiten betrügerischer Weise derselben beigemischt waren. — Andere empfahlen das Stehenlassen der Milch in graduirten Cylindern, um so die Menge des abgeschiedenen Rahms zu messen; aber diese Ausscheidung geschieht nie vollständig und oft sehr langsam. Trommer gab den Rath zur Beförderung dieser mechanischen Trennung $1\frac{1}{2}$—2% in Wasser gelöste Soda zuzusetzen. — Bisweilen sollen Abkochungen von stärkmehlhaltigen Stoffen der Milch beigemischt werden, um den Wasserzusatz zu verdecken; hier lässt Jod den Betrug leicht entdecken. Bei zugefügten Emulsionen von ölhaltigen Saamen, z. B. Hanf, scheidet die Milch beim Erhitzen Flocken (von Eiweiss) aus. In Paris soll sogar eine Verfälschung mit

zerriebenem Hammelshirn vorkommen; das Mikroskop zeigt hier Blutgefässe, Nervengewebe und grössere Klumpen. — Ist wegen Säurebildung in der Milch eine irgend grössere Alkalimenge beigesetzt, so ermittelt man einen derartigen Zusatz durch Bestimmung der Milchasche; die normale Aschenmenge derselben beläuft sich höchstens auf $^3/_4$ %, und überdiess findet sich in ihr kein kohlensaures Alkali, wohl aber in der Asche der mit fixem Alkali abgestumpften sauren Milch.

Ueber den Uebergang von Arzneimitteln in die Milch sind leider noch wenige gründliche Untersuchungen vorhanden. Nicht zu bezweifeln, aber chemisch ganz unerklärt, sind die oft so schädlichen Wirkungen der Milch auf den Säugling bei heftigen Gemüthsbewegungen der Mutter. Uebrigens sind auch bei anderen Absonderungen, z. B. beim Harn, auffallende Mischungsveränderungen in Folge von Nervenaufregungen ersichtlich. Jodkalium geht, wie ich mich selbst überzeugte, entschieden in die Milch über.

In Südamerika findet sich der von Humboldt beschriebene Kuhbaum, dessen Milchsaft mit der thierischen Milch manche Aehnlichkeit darbietet, und von den Eingeborenen wirklich getrunken wird. Er enthält ein butterartiges Fett, Zucker (wohl Traubenzucker), Salze, Wasser und einen Proteïnkörper, der bei seiner Zersetzung wie alter Käse riechen soll.

Käse. Der Käse besteht aus geronnenem Caseïn, das noch wenig gekannte chemische Veränderungen untergangen hat, und immer, auch in dem magersten Käse, eigenthümlich riechende Fettsäuren, namentlich Buttersäure, Baldriansäure, Kapronsäure und ähnliche Körper einschliesst; letztere ertheilen dem Käsestoff darin den so eigenthümlichen Geruch, und neben Salz auch wohl den pikanten Geschmack. Diese fetten, stark riechenden Säuren sind durch Einwirkung des sich umsetzenden Käsestoffs auf eingeschlossene Buttertheilchen in Folge eigenthümlicher Gährungs- oder Verwesungsprocesse entstanden. Nach Blondeau wird aber auch aus dem Käsestoff selbst dabei Fett erzeugt, wenigstens fand er in dem frischbereiteten Käse von Roquefort sehr wenig, nach zwei Monaten aber sehr viel butterartiges Fett. Er glaubt, dass namentlich die Schimmelbildungen in diesem Käse Veranlassung dieser Umwandlung sind.

Man bereitet den Käse, indem man die Milch gerinnt, was am häufigsten durch Lab geschieht. Letzteres erhält man aus dem vierten Magen der Kälber, welcher in höchst auffallender Weise die Eigenschaft besitzt, den Käsestoff zu koaguliren; gewöhnlich wird der Labmagen gesalzen und geräuchert aufbewahrt; ein Quadratzoll des gut zubereiteten, am besten einjährigen Labs soll hinreichen, 46 Maass Milch zum Gerinnen zu bringen. Solches geschieht bei der Käsebereitung, indem man frische Milch bei 35° mit Lab vermischt. Nach diesem wird das Gerinnsel mit hölzernen Messern zertheilt (zur Entfernung der eingeschlossenen Flüssigkeit, der sogenannten Molken), dann in Tüchern ausgepresst, mit Salz eingerieben und im Keller längere Zeit aufbewahrt, wo es mit der Zeit mannigfache, aber chemisch noch wenig bekannte Aenderungen untergeht. Das Salz wirkt hiebei theils als Würze, namentlich aber durch seine Wasseranziehung, wodurch der Käse fester wird; vielleicht hat seine verschiedene Menge auch gewisse Abänderungen in den Gährungsvorgängen zur Folge.

Die verschiedene Beschaffenheit der Käsesorten hat sehr verschiedene Ursachen; wird zu ihrer Bereitung abgerahmte Kuhmilch benützt, so erhält man die sogenannten mageren Käse; wird frische Milch angewandt, der man sogar oft noch Rahm beifügt, so werden die meist viel fettreicheren Käse gewonnen; der Schweizer-, manche Holländer-

und englischen Käse werden aus nicht abgerahmter Milch bereitet. Zuweilen werden auch andere Milcharten angewandt, so wird der berühmte Roquefortkäse aus Schaaf- und Ziegenmilch gewonnen. Sehr viel hängt noch von der Bereitungsart ab, z. B. von der Stärke des Auspressens (wenn Molken zurückbleiben, wird ihr Milchzucker bei der Käsegährung ebenfalls zersetzt, und die Kohlensäure, die er entwickelt, macht den Käse porös, so beim Schweizerkäse), von der Menge des Salzes, von der Zumischung anderer Stoffe (so gewisser aromatischer Kräuterpulver), vom Alter des Käses u. A.

Der Käse steht rücksichtlich seines Nährwerthes zwischen den proteïnreichsten Pflanzennahrungsmitteln und den Fleischarten in der Mitte; die von mir analysirten Käsesorten enthielten bei 100° getrocknet 6—7% Stickstoff. Zuweilen enthält der Käse schädliche Eigenschaften (sogenanntes Käsegift), über deren Ursachen nichts Näheres bekannt ist. — Das Käseoxyd ist Leucin, ein Zersetzungsprodukt des Käsestoffs, welches später beschrieben werden soll.

Einigermassen zweifelhafte, jedenfalls nach ihrer Zusammensetzung und chemischen Entstehung noch wenig aufgeklärte Substanzen, die sich wohl am nächsten an die ächten Proteïnkörper anschliessen und die man häufig als sogenannte Hornstoffkörper zusammenfasst, sind folgende: die Materien der Oberhaut *(Epidermis)*, des Schleimhautüberzugs *(Epithelium)*, der Haare (die über 5% Schwefel oder 10% Sulphamid enthalten und die daher manche Metallsalze schwärzen), des Fischbeins (das in einer Reihe von Schichten auf dem Oberkiefer der Wallfische sich befindet), der Federn, der Hufe, Klauen und Nägel, der Hörner (das Ochsenhorn liefert bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin), des Schildpatts u. A. Die Hauptbestandtheile aller dieser Gewebe sind unlöslich in Wasser oder Alkohol, dagegen löslich in Kalilauge, und zum Theil auch in Säuren, z. B. Essigsäure. Sie bestehen alle aus mikroskopischen Zellen, die zuweilen sogleich, in anderen Fällen erst nach chemischer Vorbereitung deutlich erkennbar werden; die Kerne dieser Zellen sind offenbar von der Zellwand chemisch verschieden, namentlich unlöslich in Essigsäure und Weinsteinsäure. Nach Schultze werden sie durch Zucker und Schwefelsäure roth gefärbt (wie ächte Proteïnkörper), vornehmlich wenn sie vorher inKalilauge aufgeweicht werden. Scherer und Mulder haben ammeisten für die Ermittlung ihrer Elementarzusammensetzung gethan, wornach sie den Proteïnstoffen sehr nahe stehen; Mulder und Donders haben sie noch besonders mikrochemisch d. h. in ihrem Verhalten zu Reagentien unter dem Mikroskop studirt. Alle sind schwefelhaltig; die Federn sind noch besonders ausgezeichnet durch ihren Kieselerdegehalt, vorzugsweise bei den körnerfressenden Vögeln, die instinktmässig kleine Steinchen verschlucken (Gorup). An Kalilauge geben diese Gewebe lösliche Stoffe ab, die durch Essigsäure wieder gefällt werden, und theils aus Proteïn, theils aus Proteïnoxyden bestehen. Nach ihren Zersetzungsprodukten, welche sie mit kaustischem Kali, Salpetersäure u. A. liefern, zeigen sie zu den Proteïnkörpern eine ebenso nahe oder oft noch grössere Beziehung wie die leimgebenden Materien. Es war bis jetzt unmöglich, und wird es vielleicht für immer bleiben, die Elementarzusammensetzung dieser Gewebe mit voller Sicherheit zu bestimmen, da sie immer aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt seyn dürften, nämlich aus der Substanz der Zellhaut und der der Zellenkerne; dann dem eingetrockneten Zellinhalt, und endlich vielleicht noch der Intercellularsubstanz.

Die Proteïnoxyde können erstens aus den eben genannten Geweben erhalten werden; ausserdem durch Kochen von Fleisch, Fibrin, Albumin mit Wasser; nach Mulder kommen sie namentlich in der Entzündungshaut in beträchtlicher Menge vor.

Der thierische Schleim, das Absonderungsprodukt der Schleimhäute, enthält die abgestossenen Zellen der genannten Häute, die Epithelialzellen, suspendirt, ausserdem den sogenannten Schleimstoff, Extractivstoffe und Salze in wässeriger Lösung. Scherer hat den flüssigen Schleimstoff (vom Epithelium befreit) und die Epidermis, Gorup das Epithelium analysirt; die Ergebnisse ihrer Analysen sind folgende:

	Epidermis.	Epithelium.	Schleimstoff.
C	50,34	51,53	52,41.
H	6,81	7,03	6,97.
N	17,22	16,64	12,82.
O und S	25,63	22,23	27,80.

Der Schleimstoff wird, wenn er in ächter Lösung (filtrirbar) auftritt, durch Kochen nicht koagulirt, dagegen durch Mineralsäuren gefällt, in deren Ueberschuss gelöst; die Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Alkohol erzeugt ein faseriges Gerinnsel, das sich in warmem Wasser wieder löst. Der geronnene Schleim wird durch Salpetersäure gelb, durch ClH blau (beim Stehen an der Luft, wie Proteïn). Essigsäure trübt den Schleimstoff und löst auch in starkem Ueberschuss die entstandenen Flocken nicht wieder auf. Durch sehr geringe Einflüsse kann das normale Sekret der Schleimhäute ziemliche Veränderungen erleiden, namentlich die Zahl seiner Epithelialkörperchen sehr vermehren, und eine eiweissartige koagulirbare Substanz sich beimengen; hiemit ist der unmerkliche Uebergang zum Eiter gegeben. Unter normalen Verhältnissen ist die Absonderung vieler Schleimhäute eine höchst geringe. Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Schleime, welche normal durch einen Gehalt von Säure oder sauren Salzen und durch verdauende Kraft für die Proteïnkörper ausgezeichnet sind, z. B. der Magensaft. In den übrigen Fällen hat der Schleim wohl bloss die Bestimmung, die weichen Schleimhäute gegen die Einwirkungen der Aussenwelt zu schützen. [1])

Der Eiter hat so grosse Aehnlichkeit mit dem Schleim, dass es nicht möglich ist, denselben chemisch oder mikroskopisch sicher von letzterem zu unterscheiden. Die sehr zahlreichen sogenannten Eiterproben, die diese Unterscheidung bezwecken sollen, leisten in zweifelhaften Fällen durchaus nicht den gewünschten Dienst, daher es überflüssig wäre, sie hier einzeln aufzuführen. Das sogenannte Pyin (Eiterstoff) ist wahrscheinlich ein Oxyd des Proteïns, jedenfalls aber für den Eiter nicht charakteristisch, und vielleicht vom Schleimstoff oft nicht zu unterscheiden. Am meisten bezeichnet den sogenannten guten Eiter sein reichlicher Eiweiss- und Fettgehalt, der dem normalen Schleim abgeht. Das Sekret der Schleimhäute in Katarrhen steht mikroskopisch wie chemisch oft in der Mitte zwischen ächtem Schleim und ausgebildetem Eiter. — Mit dem Pflanzenschleim hat der thierische Schleim nur die physikalischen Eigenschaften gemeinschaftlich.

Die Saamenflüssigkeit *(Sperma)* des Menschen und der höheren

[1]) Der von kranken Schleimhäuten abgesonderte Schleim zersetzt (als Ferment) Harnstoff viel schneller, als der gesunde Schleim (Jones).

Thiere ist eine schleimige, gallertige, farblose opalisirende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, alkalisch reagirend; sie zeigt das merkwürdige Verhältniss, dass sie beim Stehen an der Luft dünnflüssiger wird. Beim Mischen mit Wasser liefert sie einen schleimigen Absatz. Durch Kochen gerinnt sie nicht, wohl aber durch Alkohol. Wahrscheinlich ist ihre Hauptsubstanz, das sogenannte *Spermatin*, ein basisches Natronalbuminat. Charakteristisch für den Saamen sind die Saamenthierchen *(Spermatozoen)*, welche sich im fruchtbaren Saamen aller Thiere vorfinden; es sind lange Fäden mit einer kopfartigen Verdickung und einer Art von spontaner Bewegung.

Der Speichel ist ein Gemenge der Absonderungen der Speicheldrüsen und des Mundschleimes, und erst dieses Gemisch hat nach Jakubowitsch eine wichtige physiologische Bedeutung, indem es das Stärkmehl der Nahrung in Zucker verwandelt. Der normale Speichel ist eine farblose, wenig trübe, schwach alkalische Flüssigkeit, zäh, geruch- und geschmacklos; das Mikroskop lässt darin Epitheliumblättchen und Schleimkörperchen (eine Modifikation der ersteren) erkennen. Das Ptyalin oder der Speichelstoff tritt im Speichel in Verbindung mit Alkalien oder Kalk auf, ist ohne diese Basen in Wasser schwer löslich, gallertig, und wird durch wenig Essigsäure gefällt, im Ueberschuss wieder gelöst. Es ist noch nicht so isolirt worden, dass seine Zusammensetzung und seine Beziehung zu anderen Stoffen ermittelt werden konnte. Die Salze des Speichels sind die gewöhnlichen der thierischen Flüssigkeiten, wozu eine Spur von Schwefelcyankalium kommt. Sein ganzer Gehalt an festen Stoffen beträgt etwa 1%. In Krankheiten oder durch Arzneimittel kann er viele Abweichungen zeigen. — Eine Reihe sehr wichtiger, proteïnhaltiger Flüssigkeiten werden wir erst beim Blut anführen.

IV. Familie: Das Chitin.

Mit Sicherheit gehört hierher bloss eine, in den niederen Thierklassen übrigens sehr verbreitete Materie, welche desshalb Chitin genannt wurde, weil sie den Panzer (χιτών) der Gliederthiere, Artikulaten, bildet. Sie wurde von Odier 1821 entdeckt, neuester Zeit besonders durch Schmidt näher erforscht. Es findet sich das Chitin als Hautsubstanz in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in dem Hautgewebe der Spinnen, und ist durch seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln organischer Stoffe ausgezeichnet; Wasser, Weingeist, Aether, verdünnte Säuren, und selbst concentrirte Kalilösung vermögen es nicht aufzulösen, und es wird daher in ähnlicher Weise wie die Cellulose dadurch rein dargestellt, dass man es nach der Reihe mit diesen verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, und so von den fremden Beimengungen befreit. Dagegen wird es von starker Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure ohne Färbung gelöst. Nach Schmidt lässt sich das Chitin betrachten als eine Verbindung von Kohlenhydrat mit Proteïn. Da die 3 Thierfamilien, welche Chitindecken tragen (Insekten, Arachniden, Crustaceen) kein Chitin in ihrer Nahrung vorfinden, indem dasselbe weder sonst wo im Thierreich, noch irgendwo im Pflanzenreich bis jetzt aufgefunden werden konnte, so muss dasselbe erst in ihrem Organismus gebildet werden. Diese Bildung könnte auf einfache Weise dadurch erklärt werden, dass in jenen Thierkörpern Cellulose

und Proteïn auf eine eigenthümliche Weise zusammentreffen und zu dem neuen Stoff Chitin sich vereinigen. Es liesse sich so, bei der oft fast zahllosen Menge solcher Thiere (z. B. Maikäfer), die in derselben Zeit die Bäume abfressen, eine gewisse Oekonomie der Natur mit den so wichtigen Proteïnstoffen vermuthen, indem sie denselben die viel verbreiteteren Kohlenhydrate beigesellt, und so mit einer gewissen Menge von Proteïnmaterial viel weiter reicht, als wenn aus letzterem allein das Hautsystem dieser Thiere gebildet wäre. Für die Chitin-tragenden Thiere wären demnach die Kohlenhydrate auch plastische Nährstoffe, doch immer an gleichzeitige Anwesenheit von Proteïn gebunden. Man kann gegen die eben gegebene Vorstellung von der Entstehung des Chitins nicht einwenden, dass es auch bei Thieren vorkomme, die bloss von Fleisch leben; denn die Spinnen und gewisse Insekten leben ja eben hauptsächlich von Chitin tragenden Thieren. — Durch Erhitzen liefert das Chitin Essigsäure und Ammoniak neben brenzlichen Produkten. Proteïn oder ein neutrales Kohlenhydrat direkt darin nachzuweisen oder daraus abzuscheiden, ist bis jetzt nicht gelungen. — Als seine Formel wird $C^{17}H^{14}NO^{11}$ angegeben.

V. Familie: Die leimgebenden Materien.

Alle diese Körper sind stickstoffreich, schwefelhaltig. Sie kommen nur organisirt und nur im thierischen Körper vor, und haben ihre Benennung daher erhalten, dass sie bei längerem Kochen mit Wasser Leim geben, d. h. eine stickstoffreiche, in heissem Wasser leicht lösliche, bei dessen Erkalten gelatinirende Materie. Für sich sind die leimgebenden Stoffe in Wasser ganz unlöslich; durch längeres Kochen mit Wasser wird ihre Organisation zerstört, sie werden gelöst, und der so entstandene Leim hat noch genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz; der Leim ist also der leimgebenden Substanz isomer, und zwar entspricht jeder Art der letzteren eine bestimmte Art von Leim. Von den Proteïnkörpern, denen sie am nächsten stehen, unterscheiden sich die leimgebenden Körper erstens eben durch ihre Fähigkeit Leim zu liefern, dann durch den Mangel der bei dem Proteïn angeführten Färbungen durch eine Reihe von Reagentien, durch ihre Nichtfällbarkeit durch Ferrocyankalium. Während die löslichen Proteïnsubstanzen durch Erhitzen unlöslich werden (gerinnen), werden die leimgebenden Substanzen durch kochendes Wasser gelöst, und die Leimarten gerinnen, wenn man so sagen will, beim Erkalten.

Die leimgebenden Materien werden, wenn sie von allen Proteïnkörpern durch Auswaschen etc. sorgfältig gereinigt sind, mit Zucker und Vitriolöl nicht roth, sondern gelbbräunlich gefärbt (die reinen elastischen Fasern werden hierdurch gar nicht gefärbt). Auf den Gefässwänden und serosen Häuten stellen sich durch diese Probe immer rothe Streifen ein, weil sie Proteïngewebe einschliessen. Die eigentliche Knorpelsubstanz wird dadurch gelbröthlich, während die Knorpelzellen entschieden roth werden; dieses Verhalten zeigt sich selbst dann noch, wenn durch verdünnte Kalilauge alles Proteïn ausgezogen ist. Schultze.

Neben den Proteïnstoffen bilden die leimgebenden Körper die wichtigsten und verbreitetsten thierischen Gewebe, so das Bindegewebe (thierische Zellgewebe), die serosen und fibrosen Häute, Sehnen, die Haut *(Corium)*, die Ringsfaserhaut der Venen und Lymphgefässe, die Knorpel u. s. w. In allen diesen Geweben kommen übrigens neben den Fasern, die aus leimgebendem Stoff beste-

hen, noch andere vor, die durch noch so langes Kochen nicht in Leim verwandelt werden, und dem sogenannten elastischen Gewebe angehören. Wie die leimgebenden Materien entstehen, ist im Detail nicht nachgewiesen; doch lässt es sich kaum bezweifeln, dass sie aus Proteïnstoffen gebildet werden; denn diese sind die einzigen stickstoffigen Bestandtheile des Ei's, und noch die Haut des Fötus ist keine leimgebende Materie; überdiess sind im Blute, als dem allgemeinen Nahrungssaft, keine leimartigen Stoffe vorhanden. Man hat viele Gründe anzunehmen, dass die leimgebenden Substanzen nicht einmal durch sehr bedeutende Veränderungen aus dem Proteïn entstanden seyen; so liefern sie noch in mancher Hinsicht durchaus analoge Zersetzungsprodukte wie die Proteïnkörper, z. B. bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Ihr Werth als Nahrungsmittel ist trotzdem, dass er so häufig ganz geläugnet wurde, doch der ärztlichen Erfahrung nach nicht ganz gering: denn wenn es auch zweifelhaft ist, ob der Organismus aus ihnen je wieder Proteïn restituiren könne, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie namentlich bei Reconvalescenten dadurch nützen können, dass sie den Ersatz für abgenütztes leimgebendes Gewebe liefern und so indirekt den Verbrauch an Proteïnstoff (für Bildung solchen Gewebes) beschränken. Dagegen können sie proteïnhaltige Nahrung auf die Dauer nicht ersetzen. In der Fleischbrühe finden sich immer kleine Mengen von Leim, herrührend von dem Bindegewebe, welches die Muskelbündel umgibt. Die Veränderungen der leimgebenden Gewebe, sowie der thierischen Gallerte (des Leims) bei der Verdauung und bei der Aufnahme in's Blut, sind nicht bekannt. Merkwürdigerweise erzeugen sich nach Lehmann aus leimgebendem Gewebe und Leim bei ihrer Verdauung im Magen Stoffe, welche in ihrer physikalischen und den meisten ihrer chemischen Eigenschaften den Peptonen der Proteïnkörper vollständig entsprechen. Für die Technik sind die Körper dieser Familie theils in ihren Gerbstoffverbindungen, wo sie nicht mehr der Fäulniss unterliegen (Leder), theils als Leim von grosser Wichtigkeit; wir kommen weiter unten hierauf zurück.

1. Collagen, glutingebendes Gewebe.

Hierher gehören die Knochenknorpel, sowie in ihnen Blutgefässe aufgetreten sind und die Ablagerung von Knochenerde begonnen hat; dann die Sehnen, Faserhäute, Lederhaut, Hausenblase, das Bindegewebe u. s. w. Sie alle geben, übrigens in verschiedener Zeit je nach der Art des Gewebes und dem Alter des Thiers, beim Kochen mit Wasser den sogenannten Knochenleim, Colla, Glutin, Tischlerleim, gewöhnlichen Leim. Die leimgebenden Stoffe, welche die Proteïnkörper in der Seide und in den Haaren begleiten, scheinen nur wenig von dem Collagen abzuweichen. Ueber die Eigenschaften der glutingebenden Substanzen ist sehr wenig erforscht; sie quellen zum Theil in Essigsäure auf, werden aber nie vollständig davon gelöst; durch längere Berührung mit Kalilösung werden sie aufgelöst, wobei gewöhnlich nur die eingemengten elastischen Fasern zurückbleiben. So wenig genau die leimgebenden Körper, so gut ist der Leim studirt.

Das Glutin ist im getrockneten reinen Zustande farblos, durchsichtig, spröde, geschmack- und geruchlos. In kaltem Wasser quillt es auf und löst sich beim Erwärmen; die Lösung wird noch bei bloss 1% Leimgehalt beim Erkalten zu einer Gallerte. In verdünnten Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, löst es sich auf,

verliert aber dadurch meist seine Fähigkeit, beim Eindampfen und Erkalten der concentrirten Lösung zu gelatiniren. Durch Chlor wird die Leimlösung in weissen Flocken gefällt, die aus chloriger Säure und Leim bestehen (ganz wie beim Proteïn). Bei der Destillation mit stark oxydirenden Agentien bilden sich flüchtige Fettsäuren, Aldehyde und Benzoylkörper, durchaus wie beim Proteïn. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder starker Kalilösung entstehen Leimzucker und Leucin, ebenfalls wie beim Proteïn. Durch häufiges Lösen und Verdampfen verliert der Leim seine Klebkraft und seine Fähigkeit, eine Gallerte zu bilden, immer mehr. Eine feuchte Leimmasse geht sehr leicht in Fäulniss über; wahrscheinlich wird dabei ebenfalls Leucin und Baldriansäure erzeugt. Mit den Gerbstoffkörpern gibt der thierische Leim verschiedene unlösliche Verbindungen, die nicht mehr faulen; es wird von ihnen beim Gerbstoff ausführlich gehandelt werden. — Von anderen Leimarten unterscheidet sich das Glutin dadurch, dass es durch Alaun, schwefelsaure Thonerde, Eisenchlorid, Bleiessig und Quecksilberoxydul-Lösung nicht gefällt wird.

Die Formel des Glutins ist nach Mulder $C^{13}H^{10}N^{2}O^{5}$; ausserdem enthält es noch Schwefel. Der Stickstoffgehalt des Glutins ist grösser als bei den Proteïnkörpern, und beträgt über 18%.

2. Chondrogen oder Knorpelleim bildendes Gewebe.

Die Knorpel enthalten Chondrogen, wenn sie nicht verknöchern (sogenannte permanente Knorpel); ebenso bestehen die Knochenknorpel, ehe in ihnen eine reichliche Ablagerung von Knochenerde stattfindet, also im früheren Fötusalter, aus Chondrogen. Nach einigen gibt auch die Hornhaut des Auges Chondrin. Endlich tritt in merkwürdigen krankhaften Geschwülsten, in den sogenannten Enchondromen, Chondrogen auf, wie überhaupt nachgerade vielleicht kein normaler Gewebsbestandtheil existirt, der nicht nach Form und Materie in Krankheiten am anomalen Orte neu erzeugt werden könnte. Auch die chemischen Eigenschaften der Chondrogengewebe sind wenig studirt. Meist finden sich in den sogenannten Knorpelkörperchen mehrere Zellen, deren Inhalt Chondrogen zu seyn scheint und ausserdem häufig Fetttröpfchen zeigt. In den Rippenknorpeln z. B. unterscheiden Mulder und Donders Fasern, feinkörnige Substanz, Zellen mit Kernen und Fettkügelchen, welche alle in einer durchscheinenden festen Masse eingelagert liegen; vielleicht haben alle sechs Bestandtheile des Gewebs eine verschiedene Zusammensetzung. Durch Verweilen in starkem Kali werden die Zellen sehr deutlich, bei Wasserzusatz löst sich dann allmählig alles auf, nur die Zellen mit den Kernen und dem Fett schwimmen noch darin umher. Das Chondrin selbst halten die genannten Forscher für ein Gemenge von Substanzen. Selbst eine klar filtrirte Auflösung von Chondrin enthält noch nahezu 4% Salze, besonders Kalksalze.

Joh. Müller, der zuerst das Chondrin vom Glutin unterschied, zeigte, dass nur ersteres, das heisst der durch 12—20stündiges Kochen aus Chondrogen gewonnene Leim, durch Alaun, Eisenchlorid, Essigsäure, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaures Bleioxyd, Fällungen gibt, die zum Theil im Ueberschuss der genannten Reagentien wieder löslich sind. Ausserdem enthält das Chondrin bloss 14% Stickstoff.

Wahrscheinlich kommen mannigfache Zwischenbildungen zwischen Chondrogen und Collagen vor, denen natürlich dann auch Zwischenstufen zwischen Chondrin und Glutin entsprechen: manche dieser Leimarten sind durch ihre geringe Neigung zur Gallertbildung bemerklich, aber noch nicht näher studirt. Sehr interessant ist die Beobachtung von Schultze, dass das mit Kali behandelte Chondrogen nachher (nach Entfernung des Kalis) kein Chondrin mehr gibt, sondern ächtes Glutin. Es liegt hierin ein Wink für die Umwandlung der beiden Hauptrepräsentanten der leimgebenden Materien in einander.

Das Protid und das Erythroprotid sind Zersetzungsprodukte aus den Proteïnkörpern, besonders durch Einwirkung von Alkalien daraus erhalten, die vielleicht manche Analogien mit den Leimarten darbieten; es ist aber über ihre Zusammensetzung und völlige Reindarstellung noch zu wenig erforscht, als dass mit auch nur einiger Sicherheit über ihre etwaige Beziehung zur Bildung von leimgebendem Gewebe aus den Proteïnstoffen des Blutes eine Vorstellung gebildet werden könnte.

Einige Physiologen wollten auch aus dem sogenannten elastischen oder gelben Gewebe, das am gelben Nackenband, in den grösseren Gefässen und sonst im Körper zerstreut vorkommt, durch sehr lange fortgesetztes Kochen Leim gewonnen haben. Aber diese Täuschung rührt daher, dass dem elastischen Gewebe meist Bindegewebe eingemengt ist, das natürlich bei langem Kochen Leim liefert. Die ächte elastische Faser aber wird nicht in Leim verwandelt, und ist überhaupt durch den grossen Widerstand ausgezeichnet, welchen sie den verschiedenartigsten, selbst sehr energischen chemischen Agentien darbietet. Ueber ihre Beziehung zum leimgebenden Gewebe, zu den Proteïnstoffen u. s. w. ist durchaus Nichts bekannt.

Die Knochen. Die festesten Theile des Körpers der Wirbelthiere, die im Grossen dessen Gerüste und Träger bilden, und die passiven Bewegungsorgane darstellen, bestehen wesentlich aus zwei in einander verknüpften Grundlagen, nämlich aus einer thierischen, dem hier Knorpel genannten Collagen, und einer unorganischen, der sogenannten Knochenerde. Man kann auf verschiedene Weise die eine oder andere dieser Grundlagen isolirt darstellen; entweder zerstört man die organische durch Glühen, und behält dann die unorganische, durchaus in der organisirten Form des ganzen Knochens zurück; oder man zerstört die unorganische, wenigstens in ihrer organisirten Anordnung, durch Auflösen in Salzsäure (die vielfach erneuert werden muss, so lange sie sich durch Uebersättigen mit Ammoniak noch trübt) und behält dann die organische ebenfalls in der unveränderten Form des Knochens zurück; durch Auskochen der Knochen unter Zusatz von Säuren endlich können sowohl die organische als die unorganische Grundlage des Knochens in Lösung gebracht werden, wobei dann der Knorpel zu Knochenleim, Glutin, geworden ist.

Die Knochenerde oder Knochensalze bestehen ihrer Hauptmasse nach aus phosphorsaurem Kalk, dem kleine Mengen von phosphorsaurer Bittererde beigemengt sind; dann aus kohlensaurem Kalk, wohl gleichfalls mit einer geringen Quantität kohlensaurer Bittererde vermischt. Ausserdem finden sich noch Spuren von Fluorcalcium wenigstens in einigen frischen Knochen. Die Alkalisalze, die man noch in der Knochenasche trifft, rühren wohl vom Blute her. Der

in den Knochen auftretende phosphorsaure Kalk ist vielleicht aus $3\ PO^5 + {8\ CaO \atop 1\ HO}$ zusammengesetzt; er wäre nach dieser Ansicht 3basisches Kalkphosphat, worin 1 At. Ca durch 1 At. HO vertreten ist; nach Anderen besteht er aus $3\ PO^5 + 8\ CaO$, endlich nach Einigen (z. B. Heintz) aus $PO^5 + 3\ CaO$.

Man unterscheidet die schwammigen und die kompakten Knochen; die ersteren enthalten mehr organische Bestandtheile, nach Frerichs in folgenden Verhältnissen:

	schwammige Knochen,	kompakte Knochen.
organische Materie	38,22	31,46.
phosphorsaurer Kalk	50,24	58,70.
kohlensaurer Kalk	11,70	10,08.

Um eine Vorstellung von der quantitativen Mischung der menschlichen Knochen zu liefern, möge eine der vielen Analysen folgen, die v. Bibra darüber angestellt hat. Der Schenkelknochen eines 58jährigen Mannes enthielt bei 120⁰ getrocknet, in 100:

	in der kompakten Substanz,	in der spongiösen Substanz.
phosphorsauren Kalk	58,23	42,82.
kohlensauren Kalk	8,35	19,37.
phosphorsaure Bittererde	1,03	1,00.
lösliche Salze	0,92	0,99.
Knorpel und Fett	31,47	35,82.

Der Fettgehalt gesunder Knochen beträgt meist 1 — 2%. Bei sehr jungen Thieren finden sich die unorganischen Bestandtheile in geringerer Menge, und vermehren sich bis auf einen gewissen Grad mit zunehmendem Alter. Wie die Umänderung des Chondrogens in Collagen mit der Ablagerung von Knochensalzen und dem Entstehen von Blutgefässen im Knochenknorpel zusammenhängt, ist unbekannt; nur die Thatsache scheint festzustehen, dass überall, auch in den sogenannten permanenten Knorpeln, bei der Verknöcherung im hohen Alter oder durch Krankheit, beide Erscheinungen stets zusammentreffen.

Bei gewissen Knochenkrankheiten treten Veränderungen in ihrer Zusammensetzung ein, wobei namentlich das Mengenverhältniss zwischen organischer und unorganischer Grundlage ein verschiedenes wird. So vermindert sich zuweilen die Verhältnisszahl der Knochensalze in auffallender Weise, wodurch die sogenannte Knochenerweichung entsteht: denn die Knochenerde gibt dem Knochenknorpel hauptsächlich seine Starrheit, Festigkeit, und je geringer die Menge der ersteren wird, um so deutlicher treten die physikalischen Eigenschaften des feuchten Knorpels, nämlich eine gewisse Biegsamkeit und Elastizität, hervor. Daher rühren dann die Verkrümmungen des Skeletts, besonders der Glieder- und Rumpfknochen in der sogenannten Rhachitis und in der Osteomalacie. Zuweilen zeigt sich eine höchst bedeutende Verarmung des Knochens an Knochensalzen schon im zartesten Kindesalter, und hier besonders am Schädel (Elsässer); ich habe einen Fall von solchem sogenannten weichen Hinterkopf analysirt, wo die Knochensalze auf 28% gefallen waren, während ihre Menge bei den gesunden Hinterhauptsknochen des Säuglings das Doppelte beträgt. In einzelnen Fällen erkrankt bei der Verarmung an Salzen auch die knorpelige Grundlage, gibt oft

wieder Chondrin u. s. w., in anderen bleibt sie ganz normal (so bei dem weichen Hinterkopf). — Manche Knochenkrankheiten zeigen im Gegensatz zu der Erweichung eine anomale Steigerung der Knochenerdemenge, sogenannte Sclerosis; zuweilen tritt diese nach der Erweichung ein. Bei der Caries (Beinfrass) wird die ganze Knochensubstanz nach ihren beiden Grundlagen zerstört, doch vorwiegend die unorganische aufgelöst; die Höhlungen, die so im Knochen entstehen, werden häufig durch grössere Fettmengen ausgefüllt (Bibra). Wodurch in diesen Fällen die Knochensalze gelöst werden, ist nicht sicher ermittelt; nach einer Beobachtung von Schmidt dürfte es zuweilen durch Milchsäure geschehen.

Die Zähne sind den Knochen sehr ähnlich zusammengesetzt, nur sind sie noch reicher an Knochenerde, daher härter und spröder; am bedeutendsten wird dieses Ueberwiegen im Zahnschmelz, in welchem Berzelius nur etwa 3, Bibra 5—6% organischer Materie vorfand. — Merkwürdig ist die grosse chemische Verwandtschaft des rothen Krappfarbstoffs zur Knochenerde; werden Thiere längere Zeit damit gefüttert, so werden ihre Knochen roth; setzt man die Fütterung aus, so werden sie wieder weiss, zum Beweise, dass auch in diesen starrsten und scheinbar am wenigsten belebten Theilen des Organismus ein fortwährender Stoffwechsel Statt hat.

In den fossilen Knochen findet man fast durchgängig weit mehr (bis zu 5%) Fluorcalcium, als in den entsprechenden Skelettstücken noch jetzt lebender Thiere, so dass man die reichliche Flusssäureentwicklung beim Uebergiessen der ersteren mit Schwefelsäure in zweifelhaften Fällen vielleicht zur Erkennung ihrer fossilen Natur verwenden kann. Am wahrscheinlichsten erklärt man diesen auffallenden Unterschied daraus, dass durch die im Boden Jahrtausende lang liegenden Knochen Wasser, welches wenn auch noch so kleine Spuren Fluorcalcium in Kohlensäure gelöst enthielt, durchfiltrirte, und dieses darin absetzte. Es ist diese Erklärung um so einleuchtender, weil neuerer Zeit nachgewiesen wurde, wie allgemein Apatite (phosphorsaurer Kalk), denen sehr häufig Fluorcalcium beigemischt ist, in den Gebirgsarten vorkommen. Mehrmals wurde auch in den fossilen Knochen krystallisirtes Kalkphosphat von der Zusammensetzung des Apatits vorgefunden (Girardin).

Die Knochen dienen der Technik zur Gewinnung des Phosphors und seiner Verbindungen; dann zur Leimbereitung (siehe unten) und zur Darstellung einer höchst wirksamen entfärbenden Kohle (Knochenkohle, Beinschwarz). Endlich sind sie ein höchst ausgezeichnetes Düngungsmittel und machen in dieser Hinsicht verwesenden Proteïnstoffen den Rang streitig. Die Knorpelsubstanz der Knochen verwest zwar sehr langsam, allein sie wirkt desshalb um so nachhaltiger und um so vollständiger, wenn sie zusammen mit der Knochenerde dem Boden übergeben wird. Die phosphorsauren Salze der letzteren sind von der höchsten Wichtigkeit namentlich für die gedeihliche Erzeugung der Saamen, also für den Bau derjenigen Kulturpflanzen, die hauptsächlich ihrer Körner wegen angepflanzt werden. Die Körner der Cerealien enthalten nämlich in ihrer Asche oft nahezu die Hälfte Phosphorsäure, so der Weizen und Roggen 46—50%, die darin grösstentheils an Alkalien gebunden ist. Die meisten Bodenarten sind nun vergleichungsweise sehr arm an Phosphaten, so dass sie durch den Jahre lang wiederholten Anbau von Pflanzen, deren phosphorreichste Bestandtheile durch die Ernte weggeführt werden, nach und nach ganz daran erschöpft werden müssen. Durch den gewöhnlichen Dünger, besonders durch den Harn, können nun zwar dem Boden die Phosphate nebst Alkalien wieder zurückerstattet werden; wo aber an solchem Dünger Mangel ist, kann

die Knochendüngung ihn in sehr vortheilhafter Weise ersetzen. Merkwürdigerweise ist auch hier, wie so oft in der Landwirthschaft, die Praxis der Theorie vorangeeilt, und so führt z. B. das landwirthschaftlich so hoch stehende Grossbritannien schon seit mehreren Jahrzehnten die beträchtlichsten Mengen von Knochen zum Düngen seiner Felder vom Kontinente ein; ja man hat daselbst den Versuch gemacht, ein phosphorsauren Kalk enthaltendes Mineral aus dem spanischen Binnenlande als Dünger zu importiren. Nach Liebig's Berechnung enthalten 8 Pfund Knochen so viel phosphorsaure Salze, als durch 1000 Pfund Heu oder Weizenstroh dem Boden entzogen werden, und wiederum können 20 Pfund Knochen 1000 Pfund Weizen- oder Haferkörner mit der nöthigen Phosphorsäure-Quantität versehen. — Um die an sich langsame düngende Wirkung der Knochen zu beschleunigen, hat man verschiedene Vorschläge gemacht, die alle auch im Grossen versucht wurden: man hat die Knochen calcinirt, wodurch aber die ganze Menge ihrer organischen Grundlage verloren gegeben, freilich aber das Zerfallen und Aufgesaugtwerden im Boden sehr erleichtert wird; oder aber man hat 2 Theile gepulverter Knochen mit 1 Theil Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt, häufig auch noch mit dem in den Dunggräben oder Gasfabriken sich ansammelnden ammoniakalischen Wasser gemengt, und dann in gehöriger Verdünnung in Kärren auf die Felder geführt, die etwa nach Art der Säemaschinen eingerichtet, die Vertheilung erleichterten. In Cheshire werden die Knochen vor ihrer Anwendung als Dünger tüchtig ausgekocht, und der so ausgezogene Leim wird dann sammt den Knochen auf die Felder geführt, die jetzt ebenfalls schneller zerfallen. — In allen übrigen Fällen werden die Knochen nur in Stampf- oder Quetschmühlen pulverisirt; je vollständiger die Zerkleinerung, um so besser der Erfolg.

Die Leimsiederei. Schon seit sehr alten Zeiten weiss man aus thierischen Abfällen durch Kochen mit Wasser Leim zu gewinnen; d'Arcet zeigte aber zuerst die Möglichkeit, auch aus den Knochen denselben zu bereiten. Von den Weichtheilen, die gewöhnlich zur Leimsiederei benützt werden, sind zu nennen: Abfälle von nicht gegerbten Häuten, Pergamentschnitzel, Sehnen, Ohrknorpel, Hasenfelle u. s. w. Sie werden gewöhnlich zuerst in Kalkwasser eingeweicht, um verschiedene Beimengungen zu entfernen, dann wohl ausgewaschen (weil der Kalk beim nachfolgenden Sieden den Leim verändern würde) und hierauf in Metallkesseln mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhüten) längere Zeit mit Wasser gekocht. Die Einwirkung der Siedhitze muss aufhören, sowie die Leimlösung so concentrirt ist, dass sie beim Erkalten gelatinirt; länger fortgesetztes Kochen schadet der Klebkraft. Die noch warme Lösung lässt man jetzt durch Stroh filtriren und giesst sie in hölzerne Leimkästen, in welchen sie erstarrt; der Leim wird zuletzt in Tafeln zerschnitten und in geheizten Räumen getrocknet. — Aus Knochen wird Leim gewonnen, indem man zuerst mit nicht zu concentrirter Salzsäure ihre Knochensalze erschöpfend auszieht (welche Lösung ein werthvolles Düngmittel darstellt), und hierauf den Knorpel durch Sieden mit Wasser oder durch Wasserdampf in Glutin verwandelt. Auch durch Kochen mit Wasser unter einem Druck von 2—3 Atmosphären (im Papinianischen Topfe) kann aus zerkleinerten Knochen mit Vortheil Leim bereitet werden.

Die Knochen geben etwa 33%, die Abschabsel der Ochsenhäute etwa 30%, die Abfälle aus der Weissgerberei, dann Flechsen, Kalbsfüsse, Ohrlappen u. A. zwischen 38 und 42% Glutin. Auch aus Fischschuppen wird zuweilen Leim gewonnen. Einen ungefärbten Leim erhält man am besten aus der Schwimmblase der Störe (sogenannte Hausenblase) oder aus Hirschhorn; die Gallerte aus beiden wird häufig, mit gewissen Zusätzen versetzt, genossen. Uebrigens werden in Rouen aus der Lederhaut junger Thiere und den Knorpeln von Kalbsknochen auch ganz ungefärbte Leimsorten durch

eine besonders sorgfältige Bereitung dargestellt. — Die Güte des Leims zu seiner technischen Anwendung erkennt man an seiner klebenden Kraft, an der Fähigkeit selbst in sehr kleinen Mengen mit Wasser noch steife Gallerten zu bilden; ferner daran, dass er stark durchscheinend, sehr elastisch ist, und sein Pulver an der Luft nicht feucht wird; in kaltem Wasser muss er aufquellen und in kochendem sich ganz oder beinahe ganz lösen.

Man bedient sich des hellen Leims als Schlichte, zum Appretiren baumwollener Zeuge, zur Bereitung des englischen Pflasters, zum Leimen des Papiers, zur Darstellung von künstlichem Schildpatt etc.; die dunkleren Sorten dienen zum Kleben (Tischlerleim). Merkwürdigerweise soll der Leim aus den Häuten zahmer Thiere nicht so bindend seyn, als der aus den Fellen von wilden Thieren (sogenannter englischer oder holländischer Leim). — Zum Schönen der Weine taugt der Leim, indem er mit deren Gerbstoff unlösliche Verbindungen eingeht, welche die trübenden Theile einschliessen. Zum Klären des Biers kann übrigens nur Hausenblase benützt werden, die in kaltem Wasser eingeweicht aufquillt, dann mit Bier angerührt wird, und vermöge ihrer mechanischen Eigenschaften die Hefentheilchen einschliesst und aus dem Bier entfernt; hier kann kein Leim angewandt werden, weil kein Gerbstoff (oder nur eine Spur vom Hopfen her) im Bier sich vorfindet.

Die Knochengallerte (*gélatine alimentaire*) wird nicht selten als Nahrungsmittel angewandt; in diesem Fall kann man fast allein frische und wohlgereinigte Rindsknochen benützen, Kalbsknochen machen die Gallerte mehr milchig; man zerkleinert erstere Knochen möglichst und setzt sie dann 24 Stunden der Einwirkung des Wasserdampfes aus. An der Nahrhaftigkeit dieser Gallerte ist kaum zu zweifeln, wenn sie nicht als alleiniges Nahrungsmittel genossen, und namentlich wenn ihr noch Fleischbrühe beigesetzt wird. Sehr viel hängt von ihrer Zubereitungsweise ab, bei der die grösste Reinlichkeit nothwendig ist; hat man dabei Salzsäure angewandt, so muss diese natürlich vollständig entfernt werden; in Frankreich sind durch nachlässiges Auswaschen, durch Bereitung in Kupfergefässen u. A. schon schädliche Wirkungen der Knochengallerte vorgekommen.

Anhang: das Fibroin.

Eine bis jetzt noch wenig erforschte, für eine vergleichende Thierchemie übrigens wohl sehr wichtige Materie ist das Fibroin. Es findet sich als Hauptbestandtheil in der Seide, dann in den sogenannten Herbstfäden und im Badeschwamm. Die Seidenfäden bestehen nach Mulder aus:

53% Fibroin.
20% leimgebender Substanz.
24% Eiweiss.
3—4% Farbstoff, Wachs und Fett.

Die äussere Umhüllung der Seidenfäden ist leimgebender Stoff, den man durch zweitägiges Kochen mit Wasser entfernen kann; die zweite Hülle ist Eiweiss, welches in kochender Essigsäure gelöst wird; die innere Substanz ist Fibroin, das bei dem Auskochen mit Wasser, Essigsäure und Alkohol rein zurückbleibt.

Die Seide findet sich im Körper der Raupe als dicke Flüssigkeit in sehr langen blinden Röhren, welche an den Seiten des Darmkanals hin- und hergewunden liegen und fast die ganze Bauchhöhle ausfüllen. Von letzteren gelangt sie zu zwei Mündungen an der Unterlippe der Raupe, wo sie sogleich erhärtet. Man kennt die Ursache dieses Festwerdens nicht. Die Flüssigkeit ist farblos (nach Ludwig auch bernsteingelb); gewöhnlich kommt also die Farbe erst im Kanal hinzu (Robinet).

Das reine Fibroin ist weiss, glänzend, aber nicht mehr elastisch, sondern zerreisslich. In Salpetersäure löst es sich, ohne Xanthoproteïnsäure zu bilden; ebenso unterscheidet es sich durch seine völlige Unlöslichkeit in Essigsäure von den Proteïnstoffen.

Die Badeschwämme, die gewöhnlich zu den Pflanzenthieren (Zoophyten) gezählt werden, sollen Fibroin, mit Jod, Schwefel und Phosphor verbunden, enthalten. Wegen ihres Gehalts an Jodmetallen ist ihre Asche als kropfwidriges Mittel schon lange bekannt. — Das Fibroin steht rücksichtlich seines Stickstoffgehaltes (17%) dem Knochenleim am nächsten, von dem es sich aber durch seine Unlöslichkeit in kochendem Wasser u. A. wesentlich unterscheidet.

Technisches über die Seide.

Die leimartige Substanz, welche die Seidenfäden umgibt, verleiht ihnen Steifheit und Elasticität; häufig ist sie gelb gefärbt. Bei der Verwendung der Rohseide (zu Blonden, Gaze u. s. w.) lässt man den Seidenfäden diesen Ueberzug. In den meisten übrigen Fällen aber wird derselbe der Seide entzogen, und ausserdem diese gewöhnlich noch gebleicht. Die Entfernung der leimartigen Substanz geschieht durch längeres Aufkochen mit Wasser, dem etwas Seife beigemischt ist (sogenanntes Entschälen); hiedurch erhalten die Fäden Glanz und Geschmeidigkeit; nach dieser Vorbereitung wird die Seide in feuchtem Zustande schwefligsauren Dämpfen ausgesetzt, um sie völlig farblos zu erhalten. Es kommt aber auch von Natur ungefärbte Seide vor, die immer, namentlich zum Färben mit zarten Farben, höher anzuschlagen ist, als die künstlich gebleichte.

Das Neossin (von νεοσσια, Nest).

Neossin heisst die eigenthümliche Substanz aus den indianischen Schwalbennestern, welche in Ostasien als eine so grosse Delikatesse gelten. Man hat die Essbarkeit dieser Nester von Seegewächsen, besonders Tangen, hergeleitet, welche gewissen Schwalben zur Nahrung dienen, und beim Nesterbau sammt Drüsenschleim halb verdaut erbrochen werden. Das Neossin ist in Wasser fast unlöslich, quillt aber darin zu einer Gallerte auf. Diese ist unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, dagegen löslich in Weingeist. Hienach kann man es trotz der gelben Farbe, welche es mit Salpetersäure annimmt, nicht zu den Proteïnkörpern rechnen; auch von den leimgebenden unterscheidet es sich wesentlich. Mulder gibt ihm die Formel $C^{22}H^{17}O^{8}N^{2}$. Schwefel und Phosphor finden sich nicht darin. In den Nestern beträgt die Menge des Neossins 90%, die übrigen Bestandtheile sind CO^2 CaO, ClNa und Fett.

VI. Familie: thierische Farbstoffe.

Das verbreitetste Pigment, das im Thierkörper vorkommt, ist der rothe Blutfarbstoff, und alle übrigen allgemeiner in der Thierreihe auftretenden Pigmente sind wohl nur Modifikationen und unmittelbare Umsetzungsprodukte des Blutroths. Das gemeinschaftliche Band der hierher gehörigen Stoffe liegt neben ihrem ausschliesslichen Auftreten im Thierkörper eben in ihrem Gefärbtseyn. Ueber ihre wahre Zusammensetzung und ihren dadurch bedingten Zusammenhang unter einander, sowie über ihre Entstehung, Bedeutung und nächste Zersetzung beim Stoffwechsel befindet sich unser Wissen noch völlig in der Kindheit. In Wasser sind sie meist schwer- oder unlöslich; durch manche Salze

scheinen sie löslicher, durch andere weniger löslich in Wasser zu werden. In Alkalien sind sie dagegen löslich, zum Theil auch in Alkohol. Gewöhnlich sind sie nicht krystallisirbar, vollständig indifferent; durch Chlor wird ihre Farbe zerstört. Zu Bleioxyd, Thonerde u. s. w. scheinen einige eine bestimmte Verwandtschaft zu besitzen. Manche von ihnen können eine Reihe von Farbenwandlungen untergehen, und sind überhaupt sehr veränderlich (z. B. Gallenfarbstoff); andere dagegen sind ungewöhnlich beständig (so das schwarze Pigment, das beinahe so unveränderlich wie Kohle ist). Wahrscheinlich enthalten alle durch ganze Thierklassen verbreiteten Pigmente Stickstoff, und alle scheinen reich an Kohlenstoff zu seyn.

Diejenigen Farbstoffe, die auf gewisse Thierspecies beschränkt vorkommen, also ohne allgemeine Wichtigkeit sind, werden wir bei den pflanzlichen Farbstoffen als Anhang betrachten.

1. Blutroth, Hämatosine.

Das Blutroth ist die Ursache der rothen Farbe des Blutes aller Wirbelthiere und ist nach Lecanu bei ihnen allen identisch. Mulder gibt seine Zusammensetzung zu $C^{44}H^{22}N^{3}O^{6}Fe$ an. Sein Eisengehalt beträgt unveränderlich 9%. Ueber die Art, wie das Eisen in diesem Farbstoff vorkommt, ist viel gestritten worden; nach den Einen findet es sich darin als Oxyd (oder Oxydul), nach Anderen ist es darin innerhalb des Radikals etwa so vorhanden, wie in gewissen Cyanverbindungen (s. später). Es ist noch jetzt nicht unzweifelhaft ausgemacht, welche dieser Ansichten die richtige ist. Die Erscheinung, dass das Eisen durch manche seiner gewöhnlichen Reagentien nicht direkt im Blutroth nachgewiesen werden kann, gibt keinen sicheren Beweis dafür, dass es sich darin im unoxydirten Zustande vorfinde, denn es ist schon längere Zeit bekannt, dass viele organische Stoffe das Vermögen besitzen, gewisse Metalloxyde durch eine Reihe von gewöhnlichen Reagentien nicht fällbar zu machen (H. Rose). Mulder vertheidigt die Ansicht, dass das Eisen metallisch im Blutroth vorhanden sey, weil es durch concentrirte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung daraus extrahirt werden könne; nach ihm bleibt trotz dieser Wegnahme des Eisens die rothe Farbe unzerstört.

Das Blutroth findet sich in den mikroskopischen, gelblich gefärbten Blutkörperchen, die von Vielen für isolirte Zellen gehalten werden; es macht jedenfalls nur den bei weitem kleineren Bestandtheil derselben (etwa $^1/_{20}$) aus, während die Hauptmasse aus einem Proteïnstoff (Globulin) besteht. Ob der rothe Farbstoff in diesen Blutkörperchen gelöst, oder als feste Ablagerung oder als aufgeschwemmtes Pulver sich vorfinde, ist nicht entschieden. Ausser dem Blute treten hie und da auch im Chylus und in der Lymphe gefärbte Blutkörperchen auf.

Man stellt das Blutroth aus dem eingetrockneten Blute durch Ausziehen mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure beigemischt ist, dar; die erhaltene braunrothe Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch schwefelsaures Globulin ausgefällt wird; beim Abdampfen des Filtrats setzt sich die Hämatosine als braunrothes Pulver ab. Seine alkoholisch-schwefelsaure Lösung (so wenig wie sein Pulver) wird an der Luft nicht hellroth. Es ist überhaupt fraglich, ob der so dargestellte Blutfarbstoff vollständig demjenigen entspricht, der im Blute vor-

kommt. — Wo das Blutroth im Thierkörper seinen Ursprung nimmt, ist wenig bekannt; am wahrscheinlichsten noch ist die Ansicht, dass es ein Sekret der farblosen Blutkörperchen ist, die es innerhalb der Blutbahn erzeugen; die Art, wie es gebildet wird, und ebenso seine Verrichtungen im Blute sind durchaus unbekannt. Seine Bestimmung kann aber keine unbedeutende seyn, da es bei allen höheren Thieren ganz konstant in dem wichtigsten Fluidum derselben, in dem allgemeinen Nahrungssafte, auftritt, und schon in sehr frühen Zeiten des Fötuslebens bemerkbar ist. Uebrigens sind die Blutkörperchen des Fötus meist verschieden von denen des ausgebildeten Thiers. Man hat aus der hellrothen Färbung, die das dunkle Venenblut theils an der Luft, theils innerhalb des Körpers bei seinem Durchtritt durch die Lungen erleidet, geschlossen, dass der Blutfarbstoff sich bei der Sauerstoffaufnahme des Blutes betheilige; aber diese Vermuthung ist bis jetzt durch nichts erwiesen, und so viel man überhaupt von dem Blutroth weiss, so färbt es sich weder als Pulver noch in Lösung an der Luft hellroth. Scherer und Mulder leiten daher die helle Farbe des arteriellen Blutes nicht von dem heller gewordenen (weil oxydirten) Blutroth ab, sondern von sonstigen Veränderungen der Blutkörperchen, welche deren unveränderten Inhalt durch Veränderungen seiner Umhüllung hellroth erscheinen lassen. Mulder glaubt, dass sich in den Lungen um die dunkelrothen Blutkörperchen Schichten von Oxyproteïn anlegen, und dass dadurch die Körperchen des Arterienblutes hellroth erscheinen, weil der dunkelrothe Farbstoff dann durch eine weissliche Schichte gesehen werde. In den Kapillargefässen verlieren sich diese Auflagerungen wieder, wodurch die eigentliche dunkelrothe Farbe des Blutpigments zum Vorschein komme, wie sie im Venenblut erkenntlich ist.

Das reine Blutroth ist nach Mulder nicht der Gerinnung fähig; wenn man dessen ungeachtet von geronnenem Blutfarbstoff spricht, so ist darunter ein Gerinnsel von Proteïnkörpern zu begreifen, welches Blutroth einschliesst. Doch scheint es im Blute in einer in Wasser löslichen Modifikation vorzukommen, die nur desshalb im Serum sich nicht löst, weil dasselbe Salze enthält. Der nach der oben beschriebenen Weise bereitete Blutfarbstoff ist dunkelbraun, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löst sich dagegen in schwachen Alkalilösungen mit braunrother Farbe, die bei Zusatz von viel Kali oft grünlich wird. Sein eigentliches Lösungsmittel ist Alkohol, dem Schwefelsäure (oder auch Salzsäure) beigemengt ist. Durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser aufgeschwemmtes Blutroth erzeugt sich Chloreisen, während weisse Flocken sich abscheiden (eine Verbindung von eisenfreiem Hämatin mit chloriger Säure nach Mulder). Offenbar gibt das Blutroth im thierischen Organismus selbst unter verschiedenen Umständen zu den mannigfachsten Umsetzungen Veranlassung, die sich oft durch auffallende Farbenwandlungen ankündigen. Am deutlichsten ersieht man dieses an dem aus den Gefässen getretenen Blut, z. B. bei Extravasaten in der Haut, wo bekanntlich allmählig blaue, grünliche, gelbe Färbungen auftreten. Höchst wahrscheinlich beruht die Erzeugung des Harn- und Gallenfarbstoffs auf Umänderungen ähnlicher Art. Vielleicht beginnt schon im Blute selbst diese Umwandlung; wenigstens wollen schon mehrere Forscher darin verschiedene andersgefärbte Pigmente in kleiner Menge gefunden haben (z. B. Sanson einen gelben und blauen; Simon einen braunen, sein sogenanntes Hämaphaein).

Haematoidin (Xanthose). Wenn Blut irgendwo im Organismus stagnirt, sey es innerhalb oder ausserhalb der Gefässe, so kann das Blutroth aus den Blutkörperchen austreten, und geformte oder formlose Bestandtheile des Körpers imbibiren. Es geht dann weitere, theils chemische, theils morphologische Veränderungen ein, sammelt sich in Körner oder Klümpchen, öfters nehmen die Körner auch eckige Gestalten an und verwandeln sich in schiefe rhombische Säulen. Dieses umgewandelte Blutroth ist das Hämatoidin. Es ist durchscheinend, gelbroth bis rubinroth, und löst sich in Vitriolöl, indem es roth, blau, violett, gelb wird. Virchow. Künstlich hat man das Hämatoidin noch nicht darstellen können, dagegen hat Kölliker seine Entstehung innerhalb der Blutkörperchen bei einigen Fischen beobachtet. Günstige Orte zur Beobachtung dieser Krystalle, deren Zusammensetzung noch völlig unbekannt ist, sind die krankhaften Erweiterungen an den Arterien, die Blutextravasate im Gehirn und in den Graaf'schen Bläschen. Das Hämatoidin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien.

2. Harnroth, Urerythrin.

Im Harne des Menschen kommt ein rother Farbstoff allgemein vor, der wegen seiner geringen Menge den Harn gewöhnlich gelb erscheinen lässt, namentlich aber Niederschläge aus dem Harn häufig stark färbt. Am konstantesten begleitet er harnsaure Sedimente. Es ist von diesem Pigment noch das Allermeiste unbekannt; das Wenige was man über ihn weiss, ist etwa folgendes: wenn man den ziegelfarbenen Harnabsatz *(Sedimentum latericium)*, der sich am häufigsten bei Wechselfieberkranken bildet, mit Alkohol auskocht, so wird das Pigment gelöst, und bleibt beim Verdampfen als rothes Pulver zurück; es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist leicht löslich; seine Lösungen sollen schwach sauer reagiren. (?) Ueber seine Zusammensetzung wissen wir sehr wenig. Scherer hat wahrscheinlich gemacht, dass er nicht von konstanter Zusammensetzung, sondern ein in fortwährender Oxydation begriffener Körper von wechselnder Zusammensetzung ist; im Zustande der Gesundheit ist er ärmer an C und H, als in Zuständen, wo Leber, Haut oder Lungen nicht gehörig secerniren. Er enthält weniger C und H als der Gallenfarbstoff. Scherer stellt folgende drei Analysen von Farbstoffen zusammen, um deren Beziehungen zu einander anzudeuten:

	Blutfarbstoff.	Gallenfarbstoff.	Harnfarbstoff.
C	70,49.	68,19.	58,43.
H	5,76.	7,47.	5,16.
N	11,16.	7,07.	8,83.
O	12,59.	17,26.	27,58.

In manchen Fällen erscheinen bald im frischen, bald im faulenden Harne blaue oder violette Pigmente, die jetzt schon häufig beobachtet und beschrieben wurden; deren Menge ist aber so klein, dass bis heute von ihnen ausser einigen Reactionen nichts bekannt ist. Heller und Martin haben sich am meisten damit beschäftigt.

3. Gallenfarbstoff.

In dem Sekrete der Leberzellen finden sich Farbstoffe, die verschiedene Nuancen von gelb, braun oder grün zeigen, und die besonders dadurch ausgezeichnet sind, dass sie mit salpetriger Salpetersäure (Heintz) ein eigenthümliches Farbenspiel, das fast alle Farben des Prisma's umfasst,

abgeben, und zuletzt wieder gelb oder grün werden.[1]) Berzelius hat einen grünen (Biliverdin), einen braunen (Biliphaein) und einen rothgelben (Bilifulvin) Gallenfarbstoff unterschieden. Diese Farbstoffe, die in der Leber aus dem Blute abgesondert oder gebildet werden, gehen mit den Excrementen ab (wobei die Farbstoffe selbst übrigens Modificationen erleiden), und sind die hauptsächlichsten Ursachen der Farbe der Fäces. Es scheinen überall im Thierreich, wo überhaupt eine Leber vorhanden ist, dieselben Gallenfarbstoffe secernirt zu werden. Zu den Basen haben die Gallenfarbstoffe eine nicht unbedeutende Verwandtschaft; besonders häufig kommt eine Kalkverbindung derselben in der Natur (auch in den Gallensteinen) vor. Nach einer Vermuthung von Berzelius soll der grüne Gallenfarbstoff zuweilen mit Chlorophyll (Blattgrün) analog seyn; es fehlen aber darüber genaue Untersuchungen, namentlich Elementaranalysen.

Die Ursachen der grünen Stuhlausleerungen, über die Vieles geschrieben wurde, mögen sehr mannigfacher Art seyn. Hier und da wird jedenfalls Biliverdin sie veranlassen, namentlich bei sehr kleinen Kindern; es ist hieran um so weniger zu zweifeln, als nicht so selten bei Sectionen schon in der Gallenblase eine grüne Galle angetroffen wird; zuweilen mag veränderter Blutfarbstoff die Schuld tragen, herrührend von krankhaften Blutausscheidungen, die in den Darm geschehen. Bei den Stühlen nach grossen Calomelgaben in Typhus soll Schwefelquecksilber (Merklein), zum Theil aber auch reichlichere Gallenabscheidung die Faeces grün färben. Endlich kommen nach längerem Gebrauche von Mineralwassern, die neben schwefelsauren Salzen noch Eisenoxydul enthalten, grüne Darmausleerungen vor, die nach Kersten durch Schwefeleisen gefärbt sind. Rücksichtlich der Entstehung der Gallenfarbstoffe ist die Ansicht die wahrscheinlichste, dass sie aus verbrauchtem Blutroth (aus den abgenützten Blutkörperchen) ihren Ursprung nehmen, der, je nachdem man einer Meinung über den Entstehungsort der Excretionsstoffe überhaupt huldigt, entweder in dem Blute selbst oder erst in den Leberzellen zu suchen wäre.

4. Das schwarze Pigment, Melanin.

Diese theils dunkelbraune, theils schwarze Materie ist normal in der Haut des Negers und im Auge abgelagert, findet sich übrigens ebenfalls normal auch in den Lungen und Bronchialdrüsen erwachsener Menschen; krankhaft besonders in manchen Geschwülsten und Ablagerungen (auch auf den Schleimhäuten zuweilen nach langen Katarrhen); in besonderer Menge und Häufigkeit bei Schimmeln, unter dem Namen der melanotischen Massen. In seltenen Fällen scheint es auch krystallisirt aufzutreten. Es fällt bei gewissen krankhaften Erzeugungen derselben nicht schwer, ihren Ursprung aus Blutroth nachzuweisen, wie ja selbst das Blut, namentlich ausserhalb der Blutgefässe, zuweilen eine nahezu schwarze Farbe zeigt, ja schon gewöhnliches Blut vollständig eingetrocknet schwarz erscheint. Die dunkle Färbung der Maulbeersteine beruht nach Schmidt auf einer ganz entsprechenden Blutzersetzung. Melsens fand, dass das melanotische Pigment unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, namentlich auch in Kali ist; dass es un-

---

[1]) Die Reaction auf Gallenfarbstoff gelingt besonders gut, wenn man Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure anwendet und nicht umschüttelt (Brücke).

schmelzbar ist und ohne Flamme und mit Hinterlassung von vieler (eisenhaltiger) Asche verbrennt. Von Salpetersäure wird es nur schwierig zerstört. Es ist ausserordentlich reich an Kohlenstoff (70—89%), aber in keiner Weise als blosser Kohlenstoff zu betrachten, denn es enthält noch H, O und bis zu 3% N. Nur in den Fällen, wo Kohlenstaub fortwährend und in Masse eingeathmet wird (wie etwa bei Arbeitern in Kohlengruben), könnte eine Ablagerung in den Lungen vielleicht bloss aus Kohle bestehen. Das sogenannte Melaïn, d. h. der schwarze Farbstoff der Dinte der Sepien, und das Augenschwarz scheinen ganz analoge Substanzen, wie die Melanose oder Melanin.

Ueber die mancherlei zum Theil so prächtigen Färbungen verschiedener Hautbedeckungen und anderer Theile von Thieren ist gar Nichts ausgemittelt. Zuweilen beruht viel von ihrem Glanze und ihrer Mannigfaltigkeit auf den Erscheinungen der Interferenz. — Das Pigment in den Schalen mancher Krebse, die beim Sieden roth werden, scheint am meisten Aehnlichkeit mit den Harzen zu haben. — Der Purpur, den die Alten aus gewissen Schnecken bereiteten, ist uns nicht mehr sicher bekannt; dagegen haben wir an der Kochenille ein anderes thierisches Roth, das in seiner Art als Färbematerial mit dem Purpur der Alten wohl die Vergleichung aushalten dürfte. Die Beschreibung des Kochenillefarbstoffes wird sich am besten an die der pflanzlichen Farbstoffe anschliessen, da er das einzige thierische Pigment ist, das in der Färberei eine ausgedehnte Anwendung erleidet.

Anhang: Das Blut.

Jetzt, da die zur Einsicht in die Zusammensetzung und Eigenschaften des Blutes wichtigsten Substanzen abgehandelt worden, nämlich die Proteïnkörper und das Blutroth, wird eine Besprechung des Blutes selbst an ihrem Orte seyn.

Das Blut, der allgemeine thierische Nahrungssaft, zeigt in der Thierreihe höchst bedeutende Verschiedenheiten. Leider ist das Blut der niederen Thiere chemisch noch gar nicht gründlich erforscht, und beinahe Alles, was wir im Folgenden anführen werden, kann sich nur auf das Blut der Wirbelthiere beziehen. Als Beweis der grossen Verschiedenheiten, die das Letztere von dem Blute der Wirbellosen darbietet, sollen nur die grossen Farbendifferenzen angeführt werden; so ist das Blut der Wirbelthiere immer roth gefärbt, während diese Farbe in dem allgemeinen Nahrungssafte der Wirbellosen nur ausnahmsweise (z. B. bei Würmern) angetroffen wird, dagegen derselbe sonst bald ungefärbt, bald weiss, blau, grün gefärbt ist. Das Blut einiger Ascidien ist farblos, so lange es in den Gefässen kreist, erscheint aber alsbald nach seiner Entleerung daraus tiefblau; Kohlensäure bringt diese Färbung sogleich hervor, durch anhaltendes Schütteln mit Sauerstoff verschwindet die Färbung fast gänzlich wieder (Harless und von Bibra). In dem Blute der Cephalopoden, namentlich aber in dem der *Helix pomatia* finden sich beträchtliche Kupfermengen; so in dem getrockneten Blute der letzteren 2,57 % Kupfer, dagegen ist es durchaus eisenfrei; merkwürdigerweise verschwindet hier (gerade umgekehrt wie bei den oben genannten Ascidien) durch Kohlensäure die blaue Farbe, während sie durch Sauerstoff wieder hervortritt (Bibra und Harless). Gerinnbare Körper enthält wohl auch das Blut der Wirbellosen immer; über ihre specielle Natur ist aber nichts bekannt. Wo das Blut der

Wirbellosen eine eigenthümliche Farbe zeigt, scheint der Farbstoff nicht in besonderen mikroskopischen Elementen derselben abgelagert, sondern gewöhnlich in dem Safte gelöst vorzukommen.

Ganz anders verhält sich das genauer erforschte Blut der Wirbelthiere. Es ist immer roth (hell oder dunkel) gefärbt, sein Farbstoff ist überall derselbe: das eisenhaltige Hämatosin, und unter normalen Verhältnissen immer in den sogenannten Blutkörperchen oder Blutzellen aufbewahrt. Diese schwimmen in einem farblosen oder nur schwach gelblichen Safte, dem sogenannten Plasma, welches bei den höheren Thieren überall gelöstes Fibrin enthält und daher beim Entleeren aus den Gefässen oder beim Tode des Thieres gewöhnlich gerinnt. Ausser dem Fibrin sind im Blute noch Eiweissstoff, Salze, Fette, Extractivstoffe, gewöhnlich auch Spuren von Zucker und von Secretionsstoffen gelöst. Die Blutkörperchen, deren Zusammensetzung beim Blutroth geschildert wurde, sind theils farbstoffhaltig, theils farblos; die letzteren sind mit den Chylus- und Lymphkörperchen identisch und wahrscheinlich dazu bestimmt, innerhalb der Blutbahn allmählig Farbstoff zu erzeugen, nach Art von Zellen zu secerniren. Die Form und Grösse der rothen Blutkörperchen ist in der Thierreihe höchst mannigfaltig, dagegen bei einer und derselben Thierspecies (ausser bei dem Fötus) konstant. Die Blutkörperchen der Säugthiere sind rund (mit Ausnahme des Lama's und Kameels), die der Vögel, Amphibien und meisten Fische oval. Nach Gulliver's ausserordentlich zahlreichen Messungen steht ihre Grösse in keinem Verhältniss zu der des Thieres, aber in den einzelnen Ordnungen haben die grösseren Arten grössere Blutkörperchen. Die der Embryonen sind meist grösser und oft mit mehreren Kernen versehen; sonst haben die Blutkörperchen der Säugthiere keine Kerne, wohl aber die der anderen Wirbelthierklassen. Unter dem Einfluss von Gasen erleiden die Blutkörperchen, je nach der Art des Gases, mannigfache Veränderungen; im Allgemeinen soll zuerst Faltenbildung eintreten, nach und nach aber treten andere Umänderungen auf, die bei verschiedenen Gasen sehr verschieden sind (Harless). Cl, SO^2, PH^3 bewirken darin eine Koagulation, die durch andere Gase nicht wieder aufgehoben wird. Der Kern, (wo er vorkommt) erleidet von den wenigsten Gasen eine Veränderung. Einige Gase zerstören die Blutkörperchen unwiederbringlich, so Jod, Chlor, Cyan, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff; andere erzeugen Veränderungen, die unter gewöhnlichen Bedingungen durch andere Gase sich wieder ausgleichen lassen, so O, CO^2, H. Bei abwechselnder Zuleitung von O und CO^2 sollen die Körperchen endlich zerstört werden. [1]) Alle diese Angaben rühren von Harless her, sind aber nicht an Menschen-, sondern an Froschblut angestellt.

Eine wichtige, aber trotz vieler Erklärungsversuche noch wenig aufgeklärte Eigenschaft der Blutkörperchen, ist ihre Geneigtheit, im aus der Ader gelassenen Blute sich zu senken; mit der Annahme von Differenzen in dem spec. Gewichte derselben (verglichen mit dem Gewichte des Serums) reicht man zu ihrer Erklärung entschieden nicht aus. Das Blut verschiedener Thiere, und wieder das Blut des Menschen in verschiedenen Zuständen des Befindens zeigt hinsichtlich dieser Neigung zum Sinken der Blutkörperchen bedeutende Unterschiede. Auf die Form und Farbe des später zu beschreibenden Blutkuchens üben diese Verschiedenheiten den bedeutendsten Einfluss aus.

---

[1]) Marchand, Bischoff und Liebig konnten diese Veränderung nicht wahrnehmen.

In dem Blute, so wie es in den Gefässen kreist, sind immer Gase aufgelöst, und zwar finden sich in jedem Blute Sauerstoff und in jedem Kohlensäure gelöst. Doch enthält das hellrothe (Arterien-) Blut mehr Sauerstoff als das dunkelrothe der Blutadern, und letzteres mehr Kohlensäure als ersteres. Der Sauerstoff wird beim Athmen (durch die Lungen aus der Luft, durch die Kiemen aus der im Wasser aufgelösten Luft) aufgenommen, die Kohlensäure erzeugt sich innerhalb des Organismus, wahrscheinlich überall da, wo sauerstoffhaltiges Blut hingelangt, also wohl in allen Blutgefässe enthaltenden Körpertheilen, daher auch die thierische Wärme an den verschiedenen Theilen des Organismus nur unbeträchtliche, leicht aus deren Lage erklärbare Unterschiede zeigt.[1]) Daraus, dass auch aus dem Venenblute Sauerstoffgas durch geeignete Behandlung ausgetrieben werden kann, darf nicht geschlossen werden, dass dasselbe im Blute keine chemische Action ausübe; es ist der Sauerstoff im Venenblut wohl nur der Ueberschuss des durch die Respiration aufgenommenen, der in den Kapillargefässen nicht zur Verwendung gekommene Theil. Nach Liebig's neuester Ansicht wirkt der O in der Blutbahn nicht direct oxydirend, sondern dadurch, dass er den Wasserstoff allmählig substituirt und so immer O-reichere und H-ärmere Verbindungen erzeugt, bis bei seiner Endwirkung nur noch Kohlensäure übrig ist. Ueber die Rolle des Stickstoffs beim Athmen sind die Meinungen noch sehr getheilt; keine kann bis jetzt befriedigend erklären, warum eine so beträchtliche Menge Stickstoff dem Sauerstoff in der Luft beigemengt ist; man sagte, er solle die zu energische Einwirkung des Sauerstoffs mässigen, allein diese Erklärung kann sicher nicht genügen, wie überhaupt die Bedeutung des in solcher Quantität als Gas auftretenden Stickstoffs für das Leben der Thiere wie der Pflanzen noch völlig dunkel, aber gewiss nicht gering anzuschlagen ist. Eine sehr gründliche Arbeit über die Gesetze des Gasaustausches bei dem Athmungsprocesse wurde von Vierordt geliefert; ihr Hauptergebniss war das, dass die Ausscheidung der Kohlensäure aus dem Blut in die Lungen um so stärker ist, je geringer der Kohlensäuregehalt der in den Lungen befindlichen Luft ist.

Valentin und Brunner hatten früher den Satz aufgestellt, dass die chemische Veränderung des Blutes in Berührung mit der atmosphärischen Luft in einer einfachen Diffusion der Gase bestehe, und dass die Aufnahme von Sauerstoff und die Abgabe von Kohlensäure dabei in solchen Volummengen erfolge, wie sie dem Graham'schen Diffusionsgesetze entsprechen. Aber die Verhältnisse bei den Graham'schen Versuchen über die Diffusion der Gase sind andere als bei der Respiration; bei letzterer sind nur auf einer Seite der porösen Scheidewand Gase, auf der anderen ist Blut.

Ausser Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und Sauerstoff kommen bei dem Athmen keine anderen Gase in Betracht.

Regnault und Reiset haben in der jüngsten Zeit sehr umfassende und genaue Untersuchungen über den Athmungsprocess angestellt, von welchen wir einige der wichtigsten Ergebnisse hier mittheilen wollen:

---

[1]) G. Liebig bewies durch Versuche an den Muskeln, dass dieselben, so lange sie ihre Lebenseigenschaften besitzen, eine Art Athmung zeigen, und zwar die blutleeren so gut wie die bluthaltigen. Ein Muskel behält in O oder Luft seine Zuckungsfähigkeit länger, als bei Mangel von O; während der Dauer seiner Zuckungsfähigkeit nimmt er O auf und gibt CO^2 ab, offenbar eine Art von Respiration.

Bei warmblütigen Thieren (Säugthieren und Vögeln) findet unter normalen Lebensverhältnissen eine geringe Entwicklung von Stickstoff statt; bei dem Fasten dagegen verschlucken dieselben N in einem entsprechenden Verhältniss. — Die Proportion zwischen dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen O und dem überhaupt verzehrten O scheint viel weniger von der Art des Thieres als von seiner Nahrung abzuhängen. Am meisten O wird (als CO^2) ausgeathmet bei der Körnernahrung, weniger bei Gemüsen, am wenigsten bei Fleischnahrung. Beim Hungern verbraucht das Thier in Wirklichkeit seine eigene Substanz, Fleisch, und bei dem Hungern verhalten sich also alle warmblütigen Thiere rücksichtlich des Athmens wie Fleischfresser.

Bei Thieren im Winterschlaf findet häufig N-Absorption statt; das Verhältniss des (als CO^2) ausgeathmeten O zu dem verzehrten ist hier ein sehr geringes. Merkwürdigerweise werden daher Murmelthiere im Winterschlaf oft durch den Athmungsprocess schwerer. Die O-Consumption in diesem Zustande beträgt oft nur $^1/_{30}$ von der im wachen Zustand; desshalb kann auch das Thier während jenes Schlafes lange in einer sehr O-armen Luft verweilen.

Die kaltblütigen Thiere verzehren bei gleichem Gewicht viel weniger O als die warmblütigen. Aber in Betreff der Art und Verhältnisse der entwickelten Gase findet zwischen beiden grossen Thierabtheilungen sonst kein wesentlicher Unterschied statt. Frösche mit herausgenommenen Lungen athmen (rücksichtlich des Gasaustausches) mit derselben Lebhaftigkeit wie im unversehrten Zustande.

Die thierische Wärme wird in dem Thierorganismus gewiss gänzlich durch chemische Processe hervorgebracht, aber der Process ihrer Erzeugung ist ein zu verwickelter, als dass er sich aus der Menge des verbrauchten O berechnen liesse. Die Menge des verzehrten O, welche einer bestimmten Zeit und einem bestimmten Gewicht des Thieres entspricht, wechselt nach den verschiedenen Perioden der Verdauung, nach der Bewegung und einer Menge anderer Umstände. Bei derselben Art ist sie grösser bei jungen und magern Individuen; ausserdem ist sie noch verschieden nach dem absoluten Gewicht.

Wir unterlassen ein weiteres Eingehen in die Lehren von der Respiration und thierischen Wärme, deren Detail in eine ausschliessliche physiologische Chemie gehört, und kehren zur Beschreibung des Blutes zurück.

Ueber die Verschiedenheit des arteriellen und venösen Blutes und deren vermuthete Ursachen wurden schon beim Blutroth die nöthigsten Andeutungen beigebracht. — Da das Blut das allgemeine Material für alle Secretionsstoffe liefert, also alle secernirenden Organe durchläuft und so Secretionsstoffe wieder auflösen könnte, so liesse sich schon hieraus erklären, warum man bei genauerem Nachforschen nach und nach fast alle diese Stoffe (jetzt sogar die Harnsäure) im Blute selbst angetroffen hat; doch gewinnt eine einfachere Deutung dieser Thatsache gegenwärtig immer mehr positive Haltpunkte, nämlich diejenige, dass in der Blutbahn selbst schon die Secretionsstoffe gebildet werden, und dass die secernirenden Organe nicht sowohl mit deren Bildung, als mit deren Abscheidung aus dem Blut speciell beauftragt sind. Eine Hauptstütze dieser Ansicht sind die Experimente und Beobachtungen, wonach bei Vernichtung gewisser Secretionsorgane (durch Herausschneiden derselben, durch Unterbinden der Nerven, durch Krankheitsprocesse) die speciellen Secretionsmaterien dieser Organe im Blute angehäuft getroffen wurden.

Das Blut hat einen schwach salzigen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Barruel entdeckte, dass letzterer durch Zusatz von Schwefelsäure besonders hervortrete, und begründete hierauf seine Methode, Blutflecken von Menschenblut von solchen die von Thierblut herrühren zu unterscheiden. Es soll nach ihm jede Thierart ein eigenthümliches riechendes Princip (wahrscheinlich flüchtige Fettsäuren) im Blute enthalten, welches dem Schweisse, der Haut- und Lungenausdünstung des betreffenden Thieres ganz analog rieche. Schmidt fand, dass durch Barruel's Methode (Versetzen des Blutes mit Schwefelsäure) nur Bocks-, Hammels- und Katzenblut mit voller Sicherheit erkannt werden konnte, alle anderen Blutarten aber zweifelhafte Gerüche geben. Die neueren Methoden zur Ausmittlung des Ursprungs von Blutflecken, welche Bertazzi (mit Jodwasser) und Chevalier aufstellten, sind durchaus unzuverlässig, daher wir sie übergehen. Schmidt hat chemische Prüfungsweisen und mikroskopische Messungen an in höchst dünnen Schichten auf Glasplatten eingetrockneten Blutkörperchen zugleich angewandt, durch deren geschickte Verbindung es allerdings hier und da gelingen dürfte, mit Sicherheit das Blut verschiedener Thiere von einander zu unterscheiden. Von anderen rothen Flecken, wie Rostflecken oder solchen, die von rothen Farbstoffen herrühren, unterscheiden sich die Blutflecken sehr leicht; mit etwas Wasser behandelt, lassen sich unter dem Mikroskop die Blutkörperchen wahrnehmen; der wässrige Blutauszug gerinnt beim Erhitzen, und so fort.

Wenige Minuten, nachdem das Blut den Gefässen entzogen worden, beginnt darin eine Scheidung seiner Bestandtheile, die Faserstoffgerinnung. Rücksichtlich ihrer Ursachen wissen wir einigermassen, von was sie nicht abzuleiten ist, keineswegs aber woher sie rührt. Der anfangs gallertige, allmählig aber fest werdende Faserstoff schliesst die Blutkörperchen in seine Maschen ein und stellt damit den sogenannten Blutkuchen dar; bei längerem Stehen zieht sich derselbe fester zusammen und scheidet sich so durch Auspressen der Flüssigkeit immer vollständiger von dem sogenannten Blutwasser oder Serum. Dieses ist eine Lösung von Eiweiss und Salzen, neben den Extractivstoffen und übrigen nur spurweise im Blute vorkommenden Substanzen; es reagirt alkalisch und ist im ganz normalen Zustande fast farblos und klar. Wenn kein Blutroth mit demselben vermischt ist, ist es ganz eisenfrei. Die Fette scheinen an die verschiedenen Bestandtheile des Bluts vertheilt zu seyn. — Schon in verschiedenen Zuständen der Gesundheit, namentlich aber der Krankheit, zeigt die Gerinnung des Blutes nach Art und Zeit mannigfaltige Verschiedenheiten. In manchen Krankheiten, z. B. den Entzündungen, gerinnt der Faserstoff, ohne die Kügelchen einzuschliessen, indem diese vorher zu Boden sinken; solche ungefärbte Blutkuchen heissen dann Entzündungskrusten *(Crusta phlogistica)*, sind aber durchaus nicht charakteristisch für Entzündungen, sondern kommen z. B. auch in der Schwangerschaft vor und lassen sich überdiess künstlich hervorrufen, wenn man nämlich frisch aus der Ader gelassenem Blute gewisse Salze zumischt, welche die Faserstoffgerinnung verlangsamen. Es ist noch nicht sicher ausgemittelt, woher die Bildung der sogenannten Entzündungshaut (ohne künstliche Umänderung) rührt; doch ist wahrscheinlich eine Verzögerung der Fibringerinnung, die den Blutkörperchen Zeit lässt, sich vorher zu Boden zu senken, an ihrem Zustandekommen zumeist betheiligt. In anderen Fällen zieht sich der Blutkuchen sehr wenig zusammen, so dass der

grösste Theil des Serums mit ihm gemischt bleibt und der Kuchen selbst sehr weich, fast zerfliesslich erscheint.

Die chemischen Reactionen des Blutes ergeben sich aus der Kenntniss der Reactionen seiner Bestandtheile; treten dabei Farbenveränderungen auf, z. B. durch Gase, durch Salze u. s. w., so beziehen sie sich meist nur auf die Blutkörperchen, können aber theils durch Veränderungen in der Form und Beschaffenheit derselben, theils durch wirkliche chemische Umänderung des Blutroths oder anderer Bestandtheile jener Körperchen entstanden seyn.

Folgende Analyse des gesunden Venenbluts von Menschen mag eine Vorstellung von der Normalmischung des Blutes geben. Es enthält nämlich das erstere in 1000 Theilen (nach Simon):

Wasser	798,656	Wasser	798,656
Feste Bestandtheile	201,344	Globulin	100,890
	1000,00	Eiweiss	77,613
		Blutroth	5,237
		Fibrin	2,208
		Fett	2,713
		Extractivstoffe und Salze	9,950
			1000,00.

Je nach Alter und Geschlecht, nach der Blutart (ob Venen- oder Arterienblut u. s. w.) und anderen Verhältnissen kommen Schwankungen in diesen Mischungsverhältnissen vor, deren Breite aber beim gesunden Menschen nur sehr unbedeutend ist. Dagegen treten in manchen Krankheiten ansehnlichere Abänderungen der Normalziffern für die einzelnen Blutbestandtheile ein, und auf diese quantitativen Unterschiede hat man versucht, die neue Humoral-Pathologie zu gründen. Nähere Angaben hierüber gehören in eine medicinische Chemie, und es mag hier nur noch angeführt werden, dass ausser diesen quantitativen Abweichungen ferner noch Erkrankungen des Blutes vorkommen, wobei in demselben gewisse Excretionsstoffe sich anhäufen; dass endlich manche normale Blutbestandtheile gewisse kleine Modificationen in ihrem Verhalten zeigen können, die am auffallendsten am Fibrin sich bemerklich machen. Dagegen hat man bis jetzt noch keinen einzigen Stoff mit Sicherheit aufgefunden, der nur im kranken Blute und nicht auch wenigstens spurweise schon im normalen Blute angetroffen worden wäre.

Zur Zerlegung des Blutes in seine Bestandtheile sind neuerer Zeit, wo man die Wichtigkeit solcher Analysen eingesehen hat, eine Reihe von Methoden angerathen worden, die übrigens alle höchstens nur annähernd ihren Zweck erreichen lassen. Die Schilderung einer dieser vorgeschlagenen Verfahrungsweisen wird hier genügen; sie mag zugleich dazu dienen, eine Skizze von einer practischen Untersuchungsmethode complicirter Flüssigkeiten, die aus lebenden Wesen stammen, zu geben.

Man fängt das Blut, wie es aus den Adern strömt, in drei gewogenen Gefässen auf: Das erste dieser Gefässe (A) soll etwa 60, das zweite (B) 160 und das dritte (C) ebenfalls wieder 60 Gramme Flüssigkeit fassen. Das in A aufgefangene Blut wird gewogen, dann mit einem Glasstab alsbald tüchtig geschlagen, um alles Fibrin abzuscheiden, der dem Stabe anhängende Faserstoff mit Wasser völlig gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit, aus welcher das Fibrin entfernt ist, wird jetzt in siedendes Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure (ja nicht

zu viel!) zugesetzt sind, gegossen, dadurch koagulirt, das Gerinnsel (Eiweiss plus Blutkörperchen) ausgewaschen, auf getrocknetem und gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

Die Portion B lässt man an einem ruhigen, kühlen Orte 24 Stunden stehen, wodurch sie von selbst gerinnt. Man saugt, wenn die Trennung in Kuchen und Serum vollendet ist, letzteres mit der Pipette ab, drückt den Kuchen etwas aus und trocknet und wägt ihn; er liefert so die Menge des Faserstoffs plus Blutkörperchen. Das Serum wird hierauf wie oben geronnen, sein Eiweiss gesammelt, getrocknet und gewogen.

Die Portion C wird geradezu eingetrocknet und ergibt dadurch die Menge des Wassers und der festen Bestandtheile; sehr förderlich zu ihrem vollständigeren und schnelleren Austrocknen ist ein gewogener Zusatz von reinem, gut ausgewaschenen Sande. Nach dem Wägen wird sie mit Aether ausgezogen und so ihr Fett bestimmt. Die vom Aether nicht gelöste Masse ergibt durch Einäschern die Menge der Blutsalze.

Alle Trocknungen bei solchen Analysen sollten bei 120° im Oelbade gemacht werden, da die Proteïnsubstanzen so ausserordentlich schwer alles Wasser verlieren. Vermuthet man beträchtlichere Beimischungen von Secretionsstoffen, z. B. Harnstoff, so könnten sie in dem klaren Filtrate, das am Ende bei Portion A erhalten wurde, erkannt und sogar quantitativ bestimmt werden nach den bei ihrer Schilderung selbst anzugebenden Methoden.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren hat man

in Portion A. { 1. Fibrin.
2. Eiweiss (des Serums) plus den Blutkörperchen.

in Portion B. { 1. Fibrin plus Blutkörperchen (sog. placenta).
2. Eiweiss des Serums

allein bestimmt; man ersieht hieraus, dass in diesen beiden Fällen die Blutkörperchen nicht für sich gewogen wurden, aber dass deren Menge in folgender Weise auf doppelte Art berechnet werden kann, woraus sich eine Kontrolebestimmung ergibt: in A z. B. wurde Eiweiss plus Blutkörperchen, in B das Eiweiss für sich bestimmt; letzteres von ersterem abgezogen gibt die Blutkörperchen; ebenso lässt sich von der Menge des Blutkuchens (B) die Menge des in A gefundenen Fibrins abziehen und so wieder die Quantität der Blutkörperchen (des sog. Hämatoglobulins) bestimmen.

Das Blut dient als Nahrungsmittel, wobei namentlich seine Verwendung zur Füllung von Wurstdärmen einige Beachtung erfordert. Man hat nämlich, besonders in Schwaben, schon öfters die Bemerkung gemacht, dass auf den Genuss von verdorbenen Blutwürsten sehr gefährliche Vergiftungszufälle eingetreten sind. Vornehmlich da, wo solche Würste mit Blut und Milch bereitet werden, kommen bei Anwendung verdorbener Materialien, namentlich aber bei schlechter Räucherung und sorgloser Aufbewahrung nicht so gar selten solche giftige Wirkungen vor, die sich hauptsächlich in Magenschmerzen, Erbrechen, erweiterter Pupille, veränderter Stimme u. s. w. äussern (J. Kerner). Die Ursache dieser Giftigkeit ist höchst wahrscheinlich ein Umsetzungsgift (in Liebig's Sinn, das nach Analogie der Fermente die Substanzen des thierischen Körpers verändert). — Sonstige Anwendungen des Blutes sind die zum Klären (wo es durch seinen Eiweissgehalt

wirkt), als Dünger, zur Bereitung von Blutkohle, zur Darstellung von Cyanverbindungen u. A.

Die Lymphe, der Inhalt der Lymphgefässe ist nichts anderes als ein verdünntes Blut, welchem die gefärbten Blutkörperchen gewöhnlich abgehen; sie ist daher farblos oder gelblich, enthält farblose Blutkörperchen (Lymphkörperchen), von selbst gerinnbaren Faserstoff und nach zwei Fällen, die mir zur Beobachtung kamen, zuweilen ein Albumin, das in der Art von Käsestoff gerinnt (in Häuten).

Der Chylus, d. h. die bei der Verdauung gebildete und auf dem Wege zum Blute in den Chylusgefässen befindliche Flüssigkeit ist der Lymphe analog zusammengesetzt, aber natürlich je nach der Art der Nahrung und dem Zustande der Nüchternheit oder Sättigung grossen Mischungsveränderungen unterworfen. Ob und wo sich in ihm Fibrin bilde, ist nicht ausgemacht. Sein farbloses Gerinnsel ist sehr weich, oft gallertig, und färbt sich an der Luft zuweilen röthlich. Durch einen starken Fettgehalt sieht der Chylus häufig völlig milchähnlich aus; farblose Körperchen, die sich in Aether nicht lösen, enthält er überdiess in Menge; sie liefern wohl später, in der Blutbahn (besonders in den Drüsen) die gefärbten Blutzellen. Ueberdiess kommen noch Molekularkörnchen in grosser Masse in ihm vor. — Manche krankhafte Ansammlungen, so die wassersüchtigen Ergüsse, sind nichts anderes als ein wässeriges Blutserum, dem in einigen Fällen Fibrin, Harnstoff etc. beigemischt seyn können.

Der Bauchspeichel, pancreatische Saft. Er ist eine farblose, klare, geschmacklose Flüssigkeit, alkalisch reagirend, etwa 1,5% feste Bestandtheile enthaltend. Seine Hauptmaterie ist ein Proteïnkörper, welcher durch Erhitzen unvollständig gerinnt, durch Alkohol gefällt, aber nachher in Wasser wieder gelöst wird. Ausserdem enthält er wie alle thierischen Flüssigkeiten Extractivstoffe, Salze und Spuren von Fett. Seine Hauptfunction ist die, das durch den Speichel nicht veränderte, in den Dünndarm gelangte Stärkmehl in Zucker zu verwandeln. Bernard glaubte, dass er ausserdem hauptsächlich dazu diene, das Fett in eine Emulsion zu verwandeln, und so dessen Verdauung zu vermitteln; letztere Ansicht wurde übrigens von Bidder und Schmidt, so wie von Frerichs widerlegt.

VII. Familie: die Fette.

Sicher eine der natürlichsten, umfangreichsten und bestaufgeklärten Familien, die besonders durch Jahre-lange Arbeiten Chevreul's, und später durch gründliche Untersuchungen der Liebig'schen und Dumas'schen Schule zu einem Lichtpunkte in der organischen Chemie geworden ist. Um sie bei ihrem grossen Inhalte genauer zu bezeichnen, dürfte es am angemessensten seyn, folgende Gruppen der fetten Körper vor Allem zu unterscheiden:

A. Hydrate der fetten Säuren.
B. Fettsaure Salze mit unorganischer Basis.
C. Fettsaure Salze mit organischer Basis.
D. Indifferente, nicht verseifbare Fette.
E. Anhang: unmittelbare, den Fetten eigenthümliche Zersetzungsprodukte.

A. Hydrate der fetten Säuren.

Es sind dieses die gewöhnlich nur „fette Säuren" genannten Körper, die aber als Säuren ohne Wasser (oder Basis) nicht existiren können. Sie sind wahrscheinlich alle stickstofffrei, bloss ternär zusammengesetzt; die wenigen, bei welchen Phosphor- oder Stickstoffgehalt angegeben werden, sind wohl nur als gepaarte Fettsäuren, d. h. als Verbindungen ternärer Fettsäuren mit Ph- und N-haltigen Materien anzusehen. Bei der grossen Mehrzahl der Fette überwiegen die verbrennlichen Elemente weit über die unverbrennlichen (O); sie sind alle unter geeigneten Umständen sehr verbrennlich, brennen aber mit Flamme gewöhnlich nur vermittelst eines Dochtes fort. Sie kommen im Pflanzen- und Thierreich nur selten im freien Zustande, dagegen ausserordentlich verbreitet in ihren Verbindungen mit organischen, in einzelnen Fällen auch mit unorganischen Basen vor. Einige von ihnen können durch Gährungsprocesse (aus Kohlenhydraten oder Proteïnkörpern), andere durch Oxydationsmittel aus den Proteïnstoffen, gewissen Alkaloiden (Coniin), verschiedenen Kohlenwasserstoffen u. s. w. künstlich dargestellt werden. Andere entstehen aus gewissen Alkoholen und Aldehyden, Körpern, von welchen die nächste Familie handeln wird; ja es ist nicht unwahrscheinlich, dass einer ganzen Reihe von fetten Säuren eine correspondirende Reihe von Aldehyden und vielleicht auch Alkoholen parallel gehe. Es ist damit ein ebenso interessanter als inniger Zusammenhang zwischen der vorliegenden und folgenden Familie gegeben, obgleich unsere Kenntnisse von den Aldehyden, und noch mehr den Alkoholen der fetten Säuren noch sehr wenig entwickelt sind. Von der Definition der Alkohole kann erst in der folgenden Familie gesprochen werden, von den Aldehyden der fetten Säuren wollen wir aber hier im Voraus angeben, dass sie sich ihrer Formel nach von dem Hydrat der fetten Säure ($C^n H^n O^4$) nur durch einen Minusgehalt von 2O unterscheiden ($C^n H^n + O^2$). Es leuchtet ein, dass durch Oxydation dieser Aldehyde die entsprechenden Säuren entstehen können; häufig ist es aber auch schon möglich gewesen, aus den fetten Säuren wieder Aldehyde zu gewinnen, z. B. durch Glühen der Barytsalze der entsprechenden Fettsäuren.

Die fetten Säuren sind entweder flüssig oder fest; die festen sind alle in der Hitze schmelzbar; einige sind flüchtig, andere nicht; die flüchtigen geben auf Papier verschwindende, die fixen bleibende Fettflecken. Im flüssigen Zustande haben die meisten von ihnen eine ölartige Beschaffenheit. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind sehr verschieden; die meisten sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich, besonders diejenigen, deren Formel eine complicirtere ist. Sie lösen sich dagegen in Alkohol und besonders in Aether. Ihre gewöhnlichste Darstellungsweise ist der sogenannte Verseifungsprocess, und die Zersetzung ihrer Seifen durch stärkere Säuren; wir werden bei den fettsauren Alkalisalzen ausführlich hiervon sprechen. Andere Gewinnungsarten, durch Gährung, Oxydation, trockene Destillation gewisser Körper sind schon vorne angedeutet worden, sollen aber bei der Detailbeschreibung einzeln hervorgehoben werden. Ihre technischen und physiologischen Beziehungen werden bei ihren Verbindungen mit Basen abgehandelt.

Ueber die Zusammensetzung einer grossen Reihe von fetten Säuren (als Hydrate gedacht) haben Laurent und Gerhardt Betrachtungen angestellt, die

Dumas zu einem merkwürdigen Gesetze formulirte. Es lässt sich nämlich eine ganze Reihe von fetten Säuren als homologe Kohlenwasserstoffe betrachten, die dem ölbildenden Gase polymer sind, und die immer mit 4 O verbunden das Hydrat der fetten Säure darstellen. Ihre allgemeine Formel ist also $(C^n + H^n) + 4\,O$.

Folgende Säuren geben Beispiele für das ausgedehnte Auftreten dieser Formel:

Melissinsäure	$C^{60}H^{60} + O^4$.
Cerotinsäure	$C^{54}H^{54} + O^4$.
Behensäure	$C^{42}H^{42} + O^4$ od. $C^{44}H^{44} + O^4$?
Bassinsäure	$C^{36}H^{36} + O^4$.
Anamirtsäure	$C^{35}H^{35} + O^4$.
Margarinsäure	$C^{34}H^{34} + O^4$.
Säure der Bogbutter	$C^{33}H^{33} + O^4$.
Aethalsäure (Palmitinsäure) .	$C^{32}H^{32} + O^4$.
Palmitonsäure	$C^{31}H^{31} + O^4$.
Myristicinsäure	$C^{28}H^{28} + O^4$.
Cocinsäure	$C^{26}H^{26} + O^4$.
Laurinsäure	$C^{24}H^{24} + O^4$.
Ricinostearinsäure	$C^{22}H^{22} + O^4$.
Caprinsäure	$C^{20}H^{20} + O^4$.
Pelargonsäure	$C^{18}H^{18} + O^4$.
Capransäure	$C^{16}H^{16} + O^4$.
Oenanthylsäure	$C^{14}H^{14} + O^4$.
Capronsäure	$C^{12}H^{12} + O^4$.
Valeriansäure	$C^{10}H^{10} + O^4$.
Buttersäure	$C^{8}H^{8} + O^4$.
Metacetonsäure	$C^{6}H^{6} + O^4$.

Merkwürdigerweise ergeben sich, je weiter genaue Forschungen über die Fette angestellt werden, um so zahlreichere Glieder in dieser interessanten Reihe von Säuren, und es ist zu hoffen, dass in naher Zukunft vielleicht alle Lücken in derselben durch entsprechende Zwischenglieder werden ausgefüllt werden können. Selbst mit der Metacetonsäure, welche die erste fettartige Säure, in aufsteigender Linie, darstellt, ist aber die Reihe nach unten zu noch nicht geschlossen; denn

Essigsäure ist	$C^4H^4 + O^4$.
Ameisensäure	$C^2H^2 + O^4$.

Doch können die zwei letztgenannten Säuren in keiner Weise mehr zu den ächten Fettsäuren gerechnet werden. Nach oben zu ist die Reihe am lückenhaftesten, und es ist der Zweifel erlaubt, ob mit der erst neu entdeckten Melissinsäure wirklich die Reihe geschlossen sey, oder ob sie namentlich in den Fetten niederer Thiere nicht vielleicht noch höher hinaufreiche.

Je tiefer die Glieder in der genannten Reihe heruntersteigen, um so flüchtiger werden sie, um so niederer ist gewöhnlich ihr Schmelzpunkt, um so stärker sind ihre sauren Eigenschaften, um so weniger ausgeprägt sind ihre fetten Charaktere, so dass die Essigsäure und Ameisensäure, wie schon oben bemerkt, als die untersten Glieder, gar nicht mehr zu den fetten Säuren gerechnet werden können. Die sehr zusammengesetzten Glieder, die nicht mehr flüchtig sind, stellen

meist sehr schwache Säuren dar, die oft schon aus ihren unorganischen Salzen durch Kohlensäure theilweise abgeschieden werden. Von den fünf untersten Säuren in der Reihe treiben immer die niederen die zunächst höher stehenden und also auch alle übrigen aus ihren Salzen aus, welches Verhalten treffliche Methoden zur Trennung und Reindarstellung dieser Säuren an die Hand gibt. Sehr viele fette Säuren lassen sich bis jetzt nicht oder nicht mit Sicherheit in dieser Reihe unterbringen; sie sind wohl zum Theil gepaarte fette Säuren, worin der Paarling die allgemeine Formel $C^n H^n + O^4$ nicht erkennen lässt, oder aber Zersetzungsprodukte der fetten Säuren mit beibehaltenem Fettcharakter. Redtenbacher hat gezeigt, dass alle Säuren von dieser Formel, von der Caprinsäure abwärts, sich auch künstlich durch Oxydation der Oelsäure darstellen lassen; sehr wahrscheinlich entstehen alle diese flüchtigen Fettsäuren auch durch Oxydation der Proteïnkörper mit sehr energischen Oxydationsmitteln, wenigstens sind sehr viele derselben wirklich schon auf diese Art bereitet worden. Aus Redtenbacher's Versuchen erklärt sich, warum die Oelsäure in ihrem natürlichen Vorkommen fast immer von flüchtigen Fettsäuren begleitet angetroffen wird.

Kolbe hat noch eine bemerkenswerthe Anschauungsweise der Säuren von der Formel $C^n H^n + O^4$ gegeben; er betrachtet nämlich dieselben als gepaarte Kleesäuren, in folgender Weise:

Ameisensäure . . .	$H + C^2O^3 + aq.$
Essigsäure	$C^2H^3 + C^2O^3 + aq.$
Metacetonsäure . . .	$C^4H^5 + C^2O^3 + aq.$
Buttersäure	$C^6H^7 + C^2O^3 + aq.$
Baldriansäure . . .	$C^8H^9 + C^2O^3 + aq.$

u. s. w. Er hat sehr gute Gründe dafür vorgebracht, die bei den sogenannten Nitrylen erst erörtert werden können; ja es ist ihm in einigen Fällen gelungen, wirklich den hypothetischen Paarling, so C^2H^3 aus der Essigsäure, C^8H^9 aus der Baldriansäure durch galvanische Zersetzung abzuscheiden.

Die Elektrolyse der Säuren $C^n H^n O^4$ liefert in diesen Fällen einen Kohlenwasserstoff, welcher mit der nächsten Reihe in inniger Verbindung steht, während CO^2 und H sich abscheiden. Der allgemeine Ausdruck für diese Zersetzung ist:

$$C^n H^n O^4 + aq = C^{n-2} H^{n-1} + HO + {}^2CO^2 + H.$$

$$\text{z. B.} \quad C^6 H^6 O^4 + aq = C^4 \; H^5 \; + HO + {}^2CO^2 + H.$$

Die auf solche Art isolirten Kohlenwasserstoffe lassen sich zuweilen durch Oxydation in diejenige Säure überführen, welche das nächstuntere Glied der ursprünglichen Säure in der angegebenen Weise bildet; so entsteht aus Valeriansäure $C^{10}H^{10}O^4$ durch Electrolyse das Valyl C^8H^9, aus welchem sich Buttersäure $C^8H^8O^4$ gewinnen lässt.

Eine andere interessante Ansicht (von Frankland), wonach diese Säuren als Substitute der Ameisensäure zu betrachten sind, wobei Alkoholradikale für 1 H in die Ameisensäure eingetreten wären, wollen wir bei den Alkoholradikalen anführen; diese Anschauungsweise lässt sich übrigens schon hier als ein anderer Ausdruck der oben gegebenen Kolbe'schen Formeln verstehen.

Einzelbeschreibung der fettsauren Hydrate.

a) Fette Säuren, die sich mit Wasser überdestilliren lassen.

1. Metacetonsäure $C^6H^6 + O^4$ oder $C^6H^5O^3 + HO$.

Auch Butteressigsäure, *acide propionique* [1]) (erste Fettsäure) genannt, weil sie die erste Säure in der Reihe $C^n H^n + O^4$ darstellt, welche einigermassen die Eigenschaften der Fette zeigt, indem sie auf dem mit ihr gesättigten Wasser in öligen Tropfen schwimmt und ihre Salze Fettglanz besitzen. Man hat sie erst in neuerer Zeit kennen, aber jetzt schon in höchst mannigfacher Weise darzustellen gelernt. Sie wird nämlich erhalten: durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kohlenhydrate (Gottlieb), als Oxydationsprodukt aus Proteïnkörpern (Guckelberger), aus Cyanäther durch Kalihydrat (Dumas), aus Glycerin (Redtenbacher), aus ihrem Aldehyd (s. später das Metaceton), durch Oxydation der Oelsäure, des Terpentinöls und mancher anderen Kohlenwasserstoffe, durch Gährung von Erbsen und ähnlichen Saamen u. s. w.

In grösster Menge erhält man sie nach Keller, wenn man 2 Pfd. Weizenkleie mit dem zehnfachen Gewicht Wasser von 55^0 zu einem Brei anrührt, mit $^1/_4$ Pfd. gröblichen Lederschabseln- und Kreidepulver mengt, und an einem warmen Orte gähren lässt. Im Sommer ist in wenigen Tagen die Gährung vollendet, was man an den Zusammensinken der vorher schwammigen Masse erkennt. Man seiht durch, sättigt das Filtrat mit Soda, dampft ab, und scheidet die Metacetonsäure durch Destillation mit Schwefelsäure ab.

Sie ist eine in Wasser leicht lösliche starke Säure, vom Geruche der Butter- und Essigsäure; und siedet bei 140^0. Man kann sie auch krystallisirt erhalten. Ihre sämmtlichen Salze zeigen auf Wasser geworfen eine drehende Bewegung, welche auch bei den buttersauren Salzen beobachtet wird. Ihr Silbersalz krystallisirt in weissen Körnern, wird bei 100^0 schwarzbraun und theilweise zersetzt; später schmilzt es und verbrennt ganz ruhig. Ein Atom H in ihr kann durch NO^4 ersetzt werden, wodurch die Nitrometacetonsäure entsteht. Eine Verbindung von ihr mit dem nachher zu beschreibenden Glyceryloxyd ist noch nicht aufgefunden, auch scheint sie nicht fertig gebildet in der Natur aufzutreten.

2. Buttersäure [2]) $C^8H^8 + O^4$ oder $C^8H^7O^3 + HO$.

Findet sich fertig gebildet, aber an das Glyceryloxyd gebunden, in der Butter, bei deren Ranzigwerden zum Theil letzteres verschwindet und die Säure frei wird; ferner in manchen thierischen Absonderungen, besonders stark riechenden, so im Schweisse, in den Sekreten der äusseren Geschlechtstheile, in der Fleischflüssigkeit, zuweilen im Magensaft und Harn; dann in den Johannisbrodfrüchten, in den Früchten des Seifenbaums (Gorup), in den Tamarinden. Sie bildet sich bei der weitgehenden Gährung des Milchzuckers unter Einfluss von faulendem Käsestoff (Pélouze und Gélis), beim Faulen von Hülsenfrüchten, beim Sauerwerden der Gerberlohe und der Zersetzung des Gurkensaftes (wohl

---

[1]) Name von πρωτος und πιον, Fett.

[2]) Man kann die organischen Säuren mit den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens, und darüber einem — Zeichen kurz bezeichnen,

z. B. acidum butyricum = $\overline{\text{But}}$
acidum valerianicum = $\overline{\text{Val}}$ etc.

hier immer neben Milchsäure), bei der Oxydation der Oelsäure und mancher Kohlenwasserstoffe, bei gewissen Zersetzungsprocessen der Weinsteinsäure so wie der Aepfel- und Bernsteinsäure, des Coniins (Blyth), des Nicotins (Zeise, im Tabacksrauch); beim Faulen von Proteïnstoffen. Am reichlichsten erhält man sie aus Milchzucker, indem man diesen mit Wasser und faulendem Caseïn unter Kreidezusatz längere Zeit bei 30^0 stehen lässt; es bildet sich dabei anfangs Milchsäure, bald tritt neben dieser Buttersäure auf, und zuletzt findet sich alle Milchsäure in Buttersäure umgewandelt (eine Art organischen Reductionsprocesses). Die Gase, die sich dabei entwickeln, sind Kohlensäure und Wasserstoffgas. ($C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + {}_4CO^2 + {}_4H$). Den buttersauren Kalk, den man auf die angegebene Weise gewonnen hat, braucht man bloss mit Salzsäure zu destilliren, um eine wässerige Buttersäure zu gewinnen. Diese trennt man vom Wasser durch Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium, das sich mit Wasser verbindet, wobei dann eine reine Buttersäureschichte oben aufschwimmt.

Die reine Buttersäure ist eine farblose, stark nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit, im concentrirten Zustande ätzend sauer (sie bringt innerlich gegeben nach meinen mit Griesinger angestellten Versuchen starke Magenentzündung mit schwarzem und orangefarbenem Blutextravasat und Exsudat auf und in der Schleimhaut hervor, gerade wie alle diese flüchtigen Säuren $C^n H^n + O^4$, wenn sie ganz concentrirt in den Magen gebracht werden). Spec. Gew. 0,96. Wird selbst bei -20^0 noch nicht fest; siedet bei 164^0. Ihr Gas brennt mit blauer Flamme (wie ebenfalls die Dämpfe fast aller dieser flüchtigen Säuren). In Wasser, Alkohol und Aether löst sie sich in allen Verhältnissen. Auch ihre meisten Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und entwickeln auf Zusatz von Mineralsäuren den charakteristischen Buttersäuregeruch. Keines derselben ist officinell, dagegen ist der Buttersäureäther (s. die Aetherarten) für die künstliche Rumfabrikation wichtig. Die Butter, ihr Glyceryloxydsalz, können wir erst bei den neutralen Fetten besprechen. Substitute der Buttersäure sind:

$$\underset{Cl^2}{C^8H^5O^3} + HO \text{ und } \underset{Cl^4}{C^8H^3O^3} + HO.$$

Bei der Destillation von Proteïnkörpern mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man neben zahlreichen anderen Produkten eine ätherartig riechende Flüssigkeit, die bei etwa 70^0 siedet, 0,8 spec. Gew. besitzt, an der Luft schnell Buttersäure bildet und sich ganz wie ein Aldehyd (s. später) der Buttersäure verhält. Ihre Formel ist $C^8H^8O^2$. Durch rasche Destillation des buttersauren Kalks erhält man dieselbe oder eine isomere Flüssigkeit. — Dessaigne stellte durch Oxydation der $\overline{But}$ mit Salpetersäure Bernsteinsäure dar.

3. Baldriansäure, Valeriansäure $C^{10}H^{10} + O^4$ oder $C^{10}H^9O^3 + HO$.

Sie wurde zuerst aus der Baldrianwurzel gewonnen, deren Geruch aber nicht ihr, sondern wenigstens hauptsächlich einem beigemengten ätherischen Oel zuzuschreiben ist; dann in der Angelicawurzel und in den Beeren von *Viburnum opulus* nachgewiesen. Später wurde gezeigt, dass die sogenannte Phocänsäure, die bei den Delphinen (Cetaceen) vorkommt, mit ihr identisch ist. In grösster Menge gewinnt man sie aus dem Kartoffel- (zum Theil auch Getreide-) Fuselöl, das man mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt (s. Amylalkohol).

Ausserdem bildet sie sich auch bei der Fäulniss und bei der Oxydation von Proteïnstoffen, beim Faulen des Leucins, des Safflors u. s. w.

Sie ist eine farblose ölige Flüssigkeit, von durchdringend käseartigem Geruch (übrigens rührt eigentlich der Käsegeruch hauptsächlich von ihr und Buttersäure her). Sie ist sehr sauer und wirkt ebenfalls in concentrirter Form ätzend auf Schleimhäute. Spec. Gew. 0,94. Bei 20⁰ wird sie noch nicht fest; sie siedet bei 132⁰, wenn sie 2 Atom Wasser enthält, davon befreit bei 175⁰. 1 Theil löst sich in 30 Theilen Wasser (hier nimmt also die Löslichkeit im Wasser schon ab, Uebergang zu den ächten Fettsäuren); in starkem Alkohol aber ist sie ganz leicht löslich. Ihre Salze schmecken zum Theil sehr süss, fühlen sich etwas fettig an und sind löslich; durch stärkere Säuren entwickeln sie den Käsegeruch. Ihr Zinkoxydsalz bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, löst sich in 160 Theilen kaltem, und viel weniger heissem Wasser. Es und das baldriansaure Chinin sind neuerer Zeit als krampfstillende Mittel in die Mode gekommen (Bonaparte). Von der Buttersäure unterscheidet sich die Baldriansäure hauptsächlich durch ihre viel geringere Löslichkeit in Wasser. Ueber die der $\overline{\text{Val}}$ nahestehende Angelicasäure s. die Familie der Säuren.

Durch Zersetzung der Baldriansäure oder (da sie ein schlechter Elektricitätsleiter ist) ihres Kalisalzes, vermittelst des galvanischen Stroms erhielt Kolbe neben Kohlensäure, Wasserstoff, und einem eigenthümlichen sehr brennbaren Gase eine Oelschichte. Die Kohlensäure, letzteres Gas und dieses (ätherische) Oel entwickelten sich am positiven Pole, während H und freies Kali am negativen erscheinen. Das Oel enthält einen Kohlenwasserstoff, C^8H^9, der als der Paarling angesehen werden kann, welcher mit C^2O^3 und HO verbunden die Baldriansäure darstellt (Kolbe's Ansichten hierüber s. S. 147); er wurde Valyl[1]) genannt, und ist eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack; in Wasser unlöslich, mit Aether und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar; siedet bei 108⁰. Besonderes Interesse gewährt seine nahe Beziehung zur Buttersäure; durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure entsteht daraus Buttersäure und Nitrometacetonsäure. Neben dem Valyl enthält das oben erwähnte Oel noch wahrscheinlich baldriansaures Valyloxyd, das ebenfalls ein ätherisches Oel darstellt. Die Bildung des Valyls aus Valeriansäure erklärt sich folgendermassen: $C^{10}H^{10}O^4 = C^8H^9 + {}_2CO^2 + H$.

Chancel hat durch Glühen von baldriansaurem Baryt das Valaldehyd $C^{10}H^{10}O^2$ dargestellt, auf welches wir beim Amylalkohol zurückkommen werden. — Wird der Baldriansäuredampf durch rothglühende Röhren geleitet, so entstehen neben flüssigen Produkten mehrere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^n H^n$, besonders Propylen (C^6H^6). Hofmann.

---

[1]) Die Kohlenwasserstoffe einer niedereren Reihe, welche durch Elektrolyse der zunächst höheren fetten Säure erhalten werden, kann man entweder nach dieser oder aber nach der niedereren Säure benennen; so kann man C^8H^9 Valyl nennen weil aus $\overline{\text{Val}}$ entstanden, aber auch Butyl, weil es mit der $\overline{\text{But}}$ in der nächsten Beziehung steht. Um aber Verwirrungen zu vermeiden, wollen wir immer die Ableitung aus dem Namen der höheren Säure (also z. B. Valyl) festhalten.

4. Oenanthylsäure $C^{14}H^{14} + O^4$ oder $C^{14}H^{13}O^3 + HO$.

Wird durch Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure oder Chromsäure bereitet, und stellt eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche und stechendem Geschmacke dar, die bei 212⁰ siedet. Das flüchtige Oel, Oenanthol, ist als ihr Aldehyd anzusehen ($C^{14}H^{14}O^2$). — Das önanthylsaure Kali liefert bei seiner Zersetzung durch den galvanischen Strom neben CO^2 und H eine leichte aromatische Flüssigkeit; in ihr ist ein Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{13}$ enthalten, das Oenanthyl, der zur Capronsäure in demselben Verhältnisse steht, wie das Valyl zu der Buttersäure, und durch Oxydation wirklich auch Capronsäure liefert (Brazier). Das Oenanthyl siedet bei 202⁰ (es wurde von seinen Entdeckern Caproyl genannt).

Nicht zu verwechseln mit der eben genannten Säure ist:

5. Die Oenanthsäure oder Sitinsäure $C^{14}H^{13}O^2 + HO$.

Sie findet sich in dem Fuselöle des Weins an einen Aether gebunden und wurde von Liebig und Pélouze Oenanthsäure (von οἶνος, Wein und ἄνθος, Blume) genannt, weil dieser Aether dem Wein den eigenthümlichen Weingeruch und Geschmack ertheilt, den man namentlich dann bemerkt, wenn man eine Flasche, in welcher Wein sich befand, mit Wasser füllt, und dieses Wasser kostet. Mit dem feinen Arom, Bouquet, vieler Weine hat dieser Aether nichts zu schaffen (Berzelius); dagegen verdanken die Quitten wahrscheinlich diesem Aether ihren Geruch. Ausserdem findet sich dieselbe Fettsäure in dem Fuselöl des Getreides, daher sie Berzelius Sitinsäure (σιτον, Getreide) nennt. Man stellt dieselbe aus dem Weinfuselöl dar, indem man dasselbe mit Kali kocht, wobei Weingeist (von dem Aether herrührend) entweicht und sitinsaures Kali entsteht, das man mit Schwefelsäure zersetzt. Nach Laurent erhält man dieselbe Säure durch Oxydation von Oelsäure. Sie ist beinahe fest, butterartig, schmilzt bei 40⁰, riecht eckelhaft. Ob sie bei der Weingährung, so wie bei der Gährung des Getreidezuckers erst entsteht, ist nicht ausgemacht, aber wahrscheinlich. Sie gehört nicht in die Reihe $C^n H^n O^4$, unterscheidet sich aber von der dahin gehörigen Oenanthylsäure nur durch den Mindergehalt von 1 O.

6. Caprinsäure $C^{20}H^{20} + O^4$.
Capronsäure $C^{12}H^{12} + O^4$.
Capransäure $C^{16}H^{16} + O^4$ (auch Caprylsäure).

Diese drei flüchtigen Fettsäuren kommen in der Butter neben Buttersäure vor, und begleiten diese letztere auch sonst zuweilen, z. B. wenn sie durch Oxydation von Proteïnkörpern erhalten wird. Sie finden sich in stark riechenden Käsearten (aus Butter entstanden) und im Kokosnussöl (Fehling). Auch bei der Oxydation von Oelsäure werden sie gebildet. Die Capronsäure ist neuester Zeit aus dem Cyanamyl (s. dieses) dargestellt worden. Man trennt sie hauptsächlich von einander durch das verschiedene Verhalten ihrer Barytsalze. Die Capronsäure ist flüssig, von 0,92 spec. Gew. und siedet bei 200⁰. Die Caprinsäure bleibt bis 118⁰ fest, und lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung verflüchtigen; die Capransäure schmilzt bei 14⁰ und siedet bei 236⁰. Zuweilen kommt mit den ge-

nannten 3 Säuren in der Kuhmilch noch die wenig bekannte Vaccinsäure vor, welche durch Aufnahme von 2 O in Capronsäure und $\overline{But}$ zerfällt.

Das capronsaure Kali liefert durch Elektrolyse den Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{11}$, welcher Amyl heisst, weil er das Radikal des Amylalkohols ausmacht, wo wir seine Eigenschaften und auch eine andere Gewinnungsweise noch kennen lernen werden. — Nach der S. 150 angegebenen Nomenclatur müsste er Capronyl genannt werden. Nach Gerhardt besteht das Rautenöl zum grössten Theil aus $C^{20}H^{20}O^{2}$, also dem Aldehyd der Caprinsäure (s. das Rautenöl).

7. Pelargonsäure $C^{18}H^{18}O^{4}$ oder $C^{18}H^{17}O^{3} + HO$.

Sie kommt in *Pelargonium roseum* vor und wurde von Redtenbacher künstlich aus Oelsäure bereitet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie ein schmieriges Fett, in Wasser wenig löslich, durch Abkühlen krystallisirt sie. Gerhardt hat sie neuester Zeit neben Caprinsäure aus dem Oel von *Ruta graveolens* durch Salpetersäure gewonnen.

8. Cevadinsäure (in den Saamen von Veratrum Sabadilla),
9. Crotonsäure (in den Saamen von Croton Tiglium),
10. Hircinsäure im Bockstalg

sind ebenfalls noch flüchtige Fettsäuren, deren Zusammensetzung und Eigen schaften noch nicht so vollständig gekannt sind, dass sich ganz sicher ihre Eigen thümlichkeit erweisen liesse. Die Hircinsäure namentlich ist vielleicht identisch mit Buttersäure.

b) Fette Säuren, die durch Destillation mit Wasser nicht verflüchtigt werden.

Sie haben alle eine komplicirtere Zusammensetzung, sind gewöhnlich auch für sich erhitzt nicht ohne Zersetzung flüchtig; es sind meist schwache Säuren, welche mit den Alkalien seifenartige Verbindungen darstellen. Ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden sind in der Regel unlöslich in Wasser. Die Mehrzahl dieser Säuren ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, wenige sind ölig. In Wasser sind sie ganz oder fast ganz unlöslich

1. Margarinsäure. $C^{34}H^{34}O^{4}$ oder $C^{34}H^{33}O^{3} + HO$.

Sie kommt in Pflanzen- und Thierfetten häufig vor. Man bereitet sie am besten aus Fetten, in welchen keine Talgsäure vorkommt, indem deren Anwesenheit ihre Darstellung ausserordentlich erschwert. Von der Oelsäure, mit der sie immer zusammen auftritt, trennt man sie, indem man beide Säuren an Kalk bindet, und die Kalksalze mit Aether behandelt; dieser löst den ölsauren, aber nicht den margarinsauren Kalk auf. Sehr zweckmässig ist auch die Methode, dass man Stearinkerzen der Destillation unterwirft; sie bestehen aus Talgsäure und Margarinsäure; beim Erhitzen wird aber alle Talgsäure zu Margarinsäure, und als solche verflüchtigt; die beigemengten brenzlichen Oele können dann durch Erhitzen mit Wasser entfernt werden.

Die reine Margarinsäure krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden, perlmutterartigen (daher der Name) Schüppchen, schmilzt bei 60°, und lässt sich beinahe vollständig unverändert verflüchtigen, aber erst in ziemlich hoher Tem-

peratur. Sie bildet also rücksichtlich der Flüchtigkeit den Uebergang zwischen den eigentlich flüchtigen und den nicht flüchtigen Fettsäuren. Ein kleiner Theil der Marg zersetzt sich bei dieser Destillation in Kohlensäure und Margaron ($C^{33}H^{33}O$). Sie ist eine schwache Säure, die aber doch eine saure Reaction zeigt; kohlensaure Salze zersetzt sie erst bei 100°. Nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, ihre übrigen Salze nicht. Mit Schwefelsäure liefert sie gepaarte Säuren, aus welchen abgeschieden sie eigenthümliche Veränderungen zeigt (Paramargarinsäure); die so entstehenden neuen Säuren unterscheiden sich von der Margarinsäure nur durch einen verschiedenen Wassergehalt. Durch Erhitzen mit braunem Bleisuperoxyd gibt sie die Uebermargarinsäure, $C^{34}H^{33}O^{4} + HO$, die gerade 1 At. O mehr enthält, in erdigen Körnern anschiesst und bei 43° schmilzt. Aus ihrer alkoholischen Lösung in kleiner Menge angeschossen, zeigt die Marg unter dem Mikroskop sternförmige Gruppen feiner Nadeln.

2. Talgsäure, Stearinsäure $C^{68}H^{66}O^{5} + 2HO$.

Man hat sie auch margarylige Säure genannt, wegen des Verhältnisses, das ihre Zusammensetzung zu der der Margarinsäure zeigt, und das sich aus folgendem Schema ergibt:

$C^{68}H^{66}O^{5} + 2HO$ = Stearinsäure oder margarylige Säure.
$C^{68}H^{66}O^{6} + 2HO$ = 2 At. Margarinsäure.
$C^{68}H^{66}O^{8} + 2HO$ = 2 At. Uebermargarinsäure.

Es verhält sich die Stearinsäure zu der Margarinsäure, rein nur nach der beiderseitigen Zusammensetzung genommen, wie die Unterschwefelsäure ($S^{2}O^{5}$) zur Schwefelsäure SO^{3}.

Gerhardt und Laurent haben neuester Zeit Marg und Stear für zwei isomere Säuren von gleicher Sättigungscapacität und der Formel $C^{34}H^{34}O^{4}$ (im Hydratzustande) erklärt. Auch fanden sie, dass sich die Stearinsäure unverändert überdestilliren lasse, wenn man nur sehr kleine Portionen anwendet und die Operation beim ersten Beginn einer Bräunung sogleich unterbricht.

Die Talgsäure findet sich, an eine organische Basis gebunden, in den thierischen Talgarten, d. h. in den härteren Thierfetten, besonders im Talg der Ziegen, Schaafe und Rinder, auch im Fette der Schweine und Gänse. Dagegen enthält das Menschenfett nur Margarin- und Oelsäure, aber keine Talgsäure; ebenso fehlt letztere den Pflanzen, mit vielleicht alleiniger Ausnahme der Kakaobutter und des chinesichen Pflanzentalgs. Die Trennung der Talgsäure von der sie so häufig begleitenden Margarinsäure ist eine schwierige Aufgabe. Am besten gelingt sie, indem man die Kalisalze beider Säuren bereitet, und das Gemenge dieser Salze wiederholt mit Alkohol von 0,82 behandelt; dieser löst nach und nach alles margarinsaure Kali, so dass nur noch stearinsaures Kali heraus krystallisirt, welches man mit Salzsäure zersetzt. Sie ist rein, wenn eine Probe von ihr erst bei 70° schmilzt. Ein Theil Margarinsäure in 3 Theilen Talgsäure drückt den Schmelzpunkt schon um 5 Grade herab. Aus der Kakaobutter erhält man sie mit grösster Leichtigkeit, weil hier gar keine Margarinsäure neben ihr vorhanden zu seyn scheint, und durch Alkohol von 0,84 die Oelsäure sich (nach der Verseifung und Abscheidung beider Säuren) leicht von der Stearinsäure trennen lässt.

Die Talgsäure krystallisirt in Blättchen, die unter dem Mikroskop (bei

kleinen Mengen) Aehnlichkeit mit Harnsäurekrystallen darbieten, und meist in sternförmigen Gruppen von bogenförmigen Individuen erscheinen. Getrocknet sind ihre Blättchen fast silberglänzend. Sie schmilzt bei 70°. Durch starkes Erhitzen an der Luft verflüchtigt sie sich unter Sauerstoffaufnahme und Uebergang in Margarinsäure. In Wasser ist sie völlig unlöslich, in Alkohol um so löslicher, je weniger Wasser er enthält. In ihren neutralen Salzen wird 1 At. Säure von 2 At. Basis gesättigt, ihre sauren Salze enthalten 1 At. Säure und 1 At. Wasser; sie sind sonst den margarinsauren Salzen zum Verwechseln ähnlich. Die Lösungen ihrer Alkalisalze in Wasser werden durch Zusatz von manchen anderen Salzen, z. B. durch Chlornatrium, ausgefällt. Von Aether und kaltem Alkohol werden die talgsauren Salze nicht, von heissem Alkohol weniger als die margarinsauren Salze gelöst. Durch Schwefelsäure erleidet sie ähnliche Umänderungen, wie sie oben von der Margarinsäure angegeben wurden.

Stearinkerzen: Talgsäure und Margarinsäure werden neuerer Zeit im Grossen fabrikmässig dargestellt zur Bereitung der Stearinlichter. Es wird zu diesem Behufe fester Talg mit Kalkhydrat und etwas Wasser gekocht, der im Wasser unlösliche, dabei entstandene talg- und margarinsaure Kalk gut ausgewaschen, dann mit wässeriger Schwefelsäure zersetzt, wobei die fetten Säuren auf der Oberfläche sich ausscheiden. Dieselben werden hierauf abgenommen, durch Wasser und etwas Alkali von Schwefelsäure befreit, durch Pressen unter Mithülfe von Wärme von der flüssigen Oelsäure gereinigt, bis eine Masse gewonnen ist, die erst bei 56° schmilzt. Diese Masse ist grobkrystallinisch, und nimmt auch nach dem Schmelzen diese Textur wieder an, was natürlich für die Lichterbereitung nicht vortheilhaft ist. Ein Zusatz von etwas arsenichter Säure vernichtet diese Neigung zur Krystallisation, so dass dann die Masse das gesuchte wachsähnliche Aussehen darbietet; allein solche Kerzen im geschlossenen Zimmer gebrannt sind der Gesundheit wegen der Arsendämpfe, die sie verbreiten, sehr nachtheilig und daher mit Recht verboten. Glücklicherweise erreicht man durch Zusatz von 1—2% Wachs auf ganz unschädliche Weise denselben Zweck (die Vernichtung der Neigung zur Krystallisation). Durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen gibt man solchen Kerzen den gewünschten Glanz.

In der Nahrung der Schaafe, Rinder und ähnlicher Thiere finden sich nur margarin- und ölsaure Verbindungen, während ihr Talg so viel Stearinsäure enthält; sie müssen also in ihrem Organismus die Fähigkeit haben, die Margarinsäure in Talgsäure umzuwandeln. Umgekehrt enthält das Fett des Menschen keine Talgsäure, obgleich er mit dem Fleisch der eben genannten Thiere viel solcher Säure geniesst; es muss also im menschlichen Organismus Talgsäure wieder in Margarinsäure umgeändert werden. Ueber die Art oder den Ort dieser Umwandlungen im Thierkörper haben wir keine Kenntnisse.

3. Oelsäure, Oleinsäure $C^{36}H^{33}O^{3} + HO$.

Erst vor wenigen Jahren ist es Gottlieb gelungen, diese Säure im reinen Zustande kennen zu lehren, indem er zuerst nachwies, dass sie an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich so ausserordentlich leicht verändere. Alle seine Vorgänger hatten daher eine oxydirte Oelsäure untersucht. Sie ist überhaupt eine Substanz, die unter dem Einflusse verschiedener Agentien, besonders von Oxydationsmitteln, eine überraschende Menge von Umänderungen erleidet; so hat man z. B. schon gegen 26 andere Säuren aus ihr dargestellt (Laurent, Redtenbacher). Die Darstellung einer nicht ganz reinen Oelsäure gelingt sehr leicht,

indem sich die Oelsäure von den sie begleitenden festen fetten Säuren eben durch ihre Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur genugsam unterscheidet, namentlich aber noch desshalb, weil die ölsauren Salze in kaltem Aether und Alkohol löslich sind, während die margarin- und talgsauren Salze davon nicht gelöst werden. Dagegen ist es sehr schwer, sie völlig rein und ohne alle Veränderung durch die Luft zu erhalten.

Die Oleinsäure findet sich in dem Fett der meisten Thiere und in den meisten flüssigen Pflanzenfetten (mit Ausnahme der trocknenden Oele). Die Oleinsäure des Menschenfetts, Schweins- und Gänsefettes ist dieselbe Säure, welche auch im flüssigen Fett der Oliven und Mandeln auftritt.

Im ganz reinen Zustande ist sie farb-, geruch- und geschmacklos, nimmt aber an der Luft schnell Sauerstoff auf, und wird dadurch gelb, ranzig riechend und schmeckend. Die flüssige Säure erstarrt bei — 4⁰, aus Alkohol aber schiesst sie zuweilen in Nadeln an, die erst bei + 14⁰ schmelzen. Im ganz unoxydirten Zustand reagirt sie nicht sauer, sogleich aber wenn sie mit Sauerstoff in Berührung gewesen ist. In Wasser ist sie nicht ganz unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie findet sich in den häufigeren Fetten sehr verbreitet, besonders in den sogenannten nicht trocknenden Oelen (s. später). Ihre Salze sind gewöhnlich weich, schmierig, zur Krystallisation sehr wenig geneigt, daher sie vorzugsweise Schmierseifen und weiche Pflaster bildet. Ihre neutralen Alkalisalze sind in Wasser löslich, und werden durch Zusatz von anderen Salzen nur unvollkommen daraus abgeschieden. (Unterschied von den Salzen der Stearin- und Margarinsäure.) Wir übergehen hier eine Reihe kleiner Modificationen, welche die Oelsäure durch Erwärmen, unter dem Einflusse von Schwefelsäure u. s. w. erfährt, da sie wenig bekannt sind. Von um so grösserem wissenschaftlichen und praktischen Interesse aber ist ihre Veränderung durch salpetrige (zum Theil auch durch schweflige) Säure. Sie wird nämlich durch deren blosse Gegenwart, ohne alle Veränderung in der Elementarzusammensetzung, in einen isomeren Körper umgewandelt, der leicht krystallisirt und auch sonst ein ganz anderes Verhalten zeigt. Wenn auf irgend eine Weise salpetrige Säure mit Oelsäure enthaltenden Oelen zusammentrifft, so erstarren dieselben, während dieses bei den sogenannten trocknenden Oelen nicht geschieht. Da nun die nicht trocknenden Oele meist die theureren und geschätzteren Oele ausmachen und häufig mit trocknenden verfälscht werden, so ergibt die Schnelligkeit und Vollständigkeit, mit der die Erstarrung durch die salpetrige Säure erfolgt, einigermassen einen Anhaltspunkt zur Prüfung auf die Reinheit jener Oele. Die der Oelsäure isomere krystallinische Säure, die hierbei entsteht, heisst Elaidinsäure. Dieselbe ist geruch- und geschmacklos, farblos, fest; schmilzt bei 44⁰; in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich; diese Lösung reagirt stark sauer. Bei der Destillation wird die Elaidinsäure theilweise zersetzt. Eine sehr kleine Menge von salpetriger Säure reicht, gemäss der Natur der Contactstoffe oder Fermente, hin, eine grosse Menge von Oelsäure in Elaidinsäure überzuführen.

Bei der trockenen Destillation der Oelsäure bildet sich die sogenannte Brenzölsäure oder Fettsäure im engeren Sinn, *acidum sebacicum*. Sie ist weiss, krystallinisch, der Benzoesäure sehr ähnlich; schmilzt bei 127⁰; ihr Dampf hat einen sehr stechenden zum Husten reizenden Geruch; die Bildung

dieses Dampfes beim Erhitzen ist durchaus bezeichnend für die Oelsäure und ihre Verbindungen. Die Brenzölsäure löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser; erstarrt beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln. Sie besteht aus $C^{10}H^{8}O^{3}+HO$, unterscheidet sich also bloss durch 1 At. H, das sie weniger enthält, von der Baldriansäure.

Durch Salpetersäure können, wie schon früher bemerkt wurde, aus der Oelsäure alle flüchtigen fetten Säuren von der Formel $C^{n}H^{n}+O^{4}$, überdiess aber noch andere Säuren wie die Azoleinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure u. A. erzeugt werden, auf welche wir bei den Zersetzungsprodukten der Fette ausführlich zurückkommen wollen.

Wie die Marg, so bildet auch die Oleinsäure mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, welche durch Wasser in 2 Säuren (Metolein- und Hydroleinsäure) neben freier SO^{3} zerfällt; jene beiden neuen Säuren unterscheiden sich von der Oleinsäure nur durch einen Mehrgehalt an HO; bei der trockenen Destillation zerfallen sie in CO^{2} und zwei ölige Kohlenwasserstoffe (Olein und Elaën), welche dem ölbildenden Gase polymer sind.

Die Olinsäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Säuren aus der Reihe $C^{n}H^{n}O^{4}$, sondern nur Korksäure und Pimelinsäure.

4. Olinsäure, oder die Oelsäure der trocknenden Oele.

Sie kommt in den trocknenden Oelen vor, und wurde in ihrer Verschiedenheit von der Oleinsäure zuerst daran erkannt, dass sie mit salpetriger Säure nicht erstarrt, keine Elaidinsäure erzeugt. Sie findet sich im Lein-, Mohn-, Hanf-, Nuss-, Kokosnussöl u. s. w. Ihre Eigenschaften sind noch wenig genau erforscht, vielleicht ist sie noch gar nicht vollkommen rein dargestellt; wichtig wäre besonders die Ausmittlung ihrer Zusammensetzung, und damit ihrer eigentlichen Beziehung zu der Oleinsäure.

Im Ricinusöl findet sich neben einer eigenthümlichen Talg- und Margarinsäure auch eine besondere Oelsäure (Ricinölsäure), die der Oleinsäure am nächsten steht, weil sie mit salpetriger Säure erstarrt; sie liefert damit die der Ricinölsäure isomere Palmitinsäure (oder Ricinelaidinsäure). Bei der Destillation des Ricinusöls erhält man neben verschiedenen flüchtigen Fettsäuren den Aldehyd der Oenanthylsäure (Oenanthol); er ist eine farblose, aromatische, süsslich scharf schmeckende Flüssigkeit, welche bei 158⁰ siedet, und durch Aufnahme von 2 O zu Oenanthylsäure wird. — Auch in der Butter kommt eine eigenthümliche Oelsäure vor, die noch nicht genau untersucht ist.

5. Behensäure $C^{42}H^{42}O^{4}$ (Völcker).

Das Behennussöl stammt von einer Moringaart (aus der Familie der Leguminosen), die an vielen Orten Asiens und Amerikas häufig vorkommt; es ist ganz geruchlos, und hat sehr geringe Neigung ranzig zu werden. In Italien wendet man es häufig zur Bereitung von Parfümerieölen an, indem Tücher damit getränkt und dann mit wohlriechenden Blumen gepresst werden. Es steht dem reinsten Olivenöl an Reinheit des Geschmacks nicht nach (Mulder). Die Behensäure schmilzt bei 76⁰, krystallisirt in blendendweissen Krystallen, die im Aeusseren von Stearinsäure sich nicht unterscheiden lassen, nur in der Zusammensetzung differiren. Neben ihr kommt noch margarinsaures und ölsaures Glyceryloxyd im Behennussöl vor.

Nach Walter hätte die Behensäure (acide bénique) die Formel $C^{30}H^{30}O^{4}$, und

es käme neben ihr noch eine andere Fettsäure, Moringasäure vor, von der Zusammensetzung $C^{30}H^{28}O^4$.

6. Myristicinsäure (aus der Muskatbutter, schmilzt bei 43⁰),
Cocusstearinsäure (aus der Cokosbutter),
Laurostearinsäure (aus dem Fett verschiedener Lorbeerbeeren),
Anamirtsäure (schmilzt bei 68⁰),
Bassinsäure (aus dem Oel von Bassia latifolia, schmilzt bei 70⁰)

sind der Stearin- oder Margarinsäure analoge Säuren, die an der Zusammensetzung der sogenannten Pflanzenbutter Theil nehmen. Aechte Talgsäure kommt wahrscheinlich nur in der Kakaobutter vor.

7. Aethalsäure $C^{32}H^{31}O^3 + HO$

ist die fette Säure des Walraths, und heisst auch Cetinsäure. Sie ist der Margarinsäure am ähnlichsten, schmilzt bei 56⁰, und ist im Walrath mit Cetyloxyd verbunden. Nach Frémy ist sie identisch mit der Palmitinsäure und wahrscheinlich auch mit der Säure, welche durch schmelzendes Kalihydrat aus mehreren Fetten entsteht. Als Palmitinsäure ist sie ein Bestandtheil des Palmöls und Bienenwachses. Daneben kommt nach Schwartz noch die Palmitonsäure ($C^{31}H^{31}O^4$) im Palmöl (und der Palmölseife) vor; sie schmilzt bei 51⁰. Die Palmitinsäure geht in Palmitonsäure über, wenn man erstere Säure längere Zeit bis 280⁰ an der Luft erwärmt:

$$C^{32}H^{32}O^4 + O^3 = C^{31}H^{31}O^4 + CO^2 + HO.$$

8. Die Cerotinsäure und Melissinsäure werden bei den Wachsarten besprochen werden.

9. Die fetten Säuren aus dem Gehirn, den Eiern etc. werden wir am Schlusse der physiologischen Betrachtungen über die Fette näher erwähnen.

B. Verbindungen der fetten Säuren mit organischen Basen.

Die meisten fetten Körper sind, so wie sie in der Natur auftreten, neutral und lassen sich als Verbindungen von fetten Säuren mit für sich noch nicht dargestellten organischen Basen betrachten. In einzelnen Fällen ist schon bei natürlichen Fettkörpern ein Theil der organischen Basis zerstört, und so eine Quantität Fettsäurehydrat dem neutralen Fette zuweilen beigemengt. Die organischen Basen, die in den neutralen Fetten die Fettsäuren sättigen, treten, so wie sie aus dem neutralen Fette durch stärkere (unorganische) Basen ausgeschieden werden, sogleich mit Wasseratomen in chemische Verbindung, ungefähr in ähnlicher Weise wie so viele Metalloxyde, wenn sie durch stärkere Basen aus ihren Salzlösungen niedergeschlagen werden. Sie unterscheiden sich aber von den Metalloxyden wesentlich dadurch, dass sie alsbald mit ihrer Abscheidung und Wasseraufnahme sogleich auch alle basischen Eigenschaften einbüssen, und namentlich in den meisten Fällen mit fetten Säuren in keiner Weise wieder Verbindungen eingehen und so die neutralen Fette restituiren lassen. Während sonst also das Wasser die sauren Eigenschaften der Säuren, sowie die basischen die Metalloxyde gewöhnlich erst deutlich hervortreten lässt, so spielt es hier durchaus eine andere Rolle, und mit seiner Aufnahme wird die organische Base wesentlich ein anderer Stoff. Wir werden ein durchaus analoges Verhalten später an dem Aethyloxyd wahrnehmen, das, aus seinen Verbindungen

bei Gegenwart von Wasser frei werdend, alsbald Wasser aufnimmt, zu Alkohol wird, und damit jede Spur basischer Eigenschaften eingebüsst hat.

Wegen der angegebenen Verhältnisse hat man zwei Ansichten über die neutralen Fette aufgestellt; nach der ersten sind sie fettsaure Salze mit organischer Basis, den später zu besprechenden sauerstoffsauren Aethern analog; durch stärkere Basen oder Säuren können sie zerlegt werden, hauptsächlich durch kräftige unorganische Basen, wobei ihre organische Basis als Hydrat abgeschieden wird. Die vorhin bemerkte Eigenschaft, dass sich die organische Fettbasis gewöhnlich nicht mehr mit den Fettsäuren zu den ursprünglichen Fettsalzen wieder vereinigen lässt, wird damit erklärt, dass diese Basis durch Wasseraufnahme eine andere Natur angenommen hat, zum Theil aber auch dadurch, dass Fettsäure und Fettbasis so sehr schwache Verwandtschaften haben, und beide nur zugleich mit Wasser existiren können. Uebrigens soll es in der That gelungen seyn, aus der Buttersäure und der aus der Butter abgeschiedenen Fettbase wieder Butterfett zusammenzusetzen. Nach der zweiten Ansicht wäre in den neutralen Fetten weder Säure noch Basis gebildet vorhanden, sondern beide wären erst als Zersetzungsprodukte durch Einwirkung starker Basen daraus entstanden; hienach wäre es recht erklärlich, dass aus der Fettsäure und der Fettbasis gewöhnlich das ursprüngliche Fett nicht mehr dargestellt werden kann; ist es doch der bei weitem häufigste Fall in der organischen Chemie, dass die Zersetzungsprodukte, auch wenn man sie vollständig kennt, nicht mehr zu dem Körper künstlich vereinigt werden können, aus dem man sie erhalten hat.

Die erstere Ansicht hat gegenwärtig so entschieden das Uebergewicht, dass man von der zweiten kaum mehr sprechen hört; und doch lässt sich letztere bis jetzt nicht sicher verwerfen. Dagegen erlaubt die erste Ansicht eine weit wissenschaftlichere und einfachere Auffassung der ganzen Lehre von den Fetten, daher hier ganz derselben gefolgt werden soll.

Die neutralen Fette zeigen, wie ihr Name sagt, keine Reaktion auf Pflanzenfarben, sind alle unlöslich in Wasser, leichter als dieses; löslich in Aether, bei gewöhnlicher Temperatur hart, weich (butterartig) oder flüssig (fette Oele); alle festen schmelzen in der Wärme; alle geben bleibende Fettflecken auf Papier. Ohne Zersetzung können sie nicht verflüchtigt werden; ihr Kochpunkt liegt etwa bei 300^0, wobei sich aber schon Zersetzungsprodukte erzeugen, während der Siedpunkt immer höher steigt. Alle fühlen sich eigenthümlich, wie man sagt, fettig an. Wenn sie einen Geruch (und vielleicht auch Geschmack) besitzen, so rührt dieses gewöhnlich von beigemengten Fettsäurehydraten, besonders der flüchtigen Art, her. Ihr Ranzigwerden, welches namentlich bei den flüssigen Neutralfetten beobachtet wird, scheint immer durch eine beigemengte Proteïnmaterie, als Verwesungserreger, eingeleitet zu werden. Ihre Zersetzung durch Kochen mit stärkeren Basen und Wasser ist für sie besonders charakteristisch; es entstehen nämlich dabei fettsaure Metalloxyde (sogenannte Seifen oder Pflaster) und Hydrate der Fettbasen, unter der Form von indifferenten Stoffen.

Diejenige organische Fettbasis, die in weitaus den meisten Fällen mit den fetten Säuren zusammen in der Natur auftritt, hat man Glyceryloxyd (weil ihr Hydrat süss schmeckt) oder Lipyloxyd (d. h. Fettoxyd) genannt. Wir

kennen diese Basis nur in ihren Verbindungen mit Fettsäuren (in den Fetten), oder in einigen Verbindungen mit Mineralsäuren, worin sie mehr als Paarling, denn als Basis auftritt, und endlich in ihrem umgewandelten, hydratischen Zustande, als das sogenannte Glycerin. Letzterem kommt die Formel $C^6H^8O^6$ zu, wenn es im isolirten Zustande bei 100⁰ getrocknet worden ist (das Nähere über das Glycerin siehe später). Alle glyceryloxydhaltigen Fette sind daran zu erkennen, dass sie bei starker Erhitzung einen sehr eigenthümlichen, höchst stechenden Geruch ausstossen, der namentlich die Schleimhäute der Nase und des Auges ausserordentlich reizt und angreift. Man hat dieses Produkt der trockenen Destillation der Neutralfette mit Glyceryloxydbasis (die man auch Glyceride genannt hat) aus dem Glycerin allein erhalten, es tragen demnach die fetten Säuren zu dessen Erzeugung nichts bei. Wegen der angedeuteten Eigenschaften seines Dampfes wurde es Acrolein (von *acer*, scharf, und *oleum*) genannt. Die wichtigsten und allgemeinsten Glyceride sind das Stearin, Margarin, Olein, d. h. Verbindungen von Glyceryloxyd mit Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure. Die Säure bestimmt in diesen Verbindungen allein die unterscheidenden Charaktere, so die Differenzen in der Konsistenz und im Schmelzpunkt. Im Palmöl kommt als grosse Ausnahme freies Glycerin vor, welches daraus durch kochendes Wasser sich gewinnen lässt. Meist treten zwei oder mehrere dieser neutralen Fette mit einander gemengt in der Natur auf, und zwar in den allermannigfachsten Verhältnissen; daraus erklären sich die zahlreichen Verschiedenheiten der Fette verschiedener Thiere und Pflanzen; je mehr sie stearin- oder margarinsaures Glyceryloxyd enthalten, um so fester sind sie. Die oben angeführten nicht flüchtigen Fettsäuren, die beschränkter vorkommen, gruppiren sich theils um die Talg- und Margarinsäure, theils um die Oelsäure, rücksichtlich ihrer Glyceride.

Das Stearin findet sich vorzüglich in den festen Thierfetten (namentlich der Wiederkäuer), den sogenannten Talgarten; man trennt es von dem Margarin und Elain hauptsächlich durch Behandlung mit Aether, der die zwei letzteren Glyceride leicht, das Stearin sehr schwer löst. Das reine Stearin schmilzt bei 62^0, und existirt in einer krystallisirten und einer amorphen (wachsähnlichen) Modifikation. Nach Arzbächer ist das Stearin des Ochsentalgs verschieden von dem des Hammeltalgs, trotz der gleichen Zusammensetzung beider Neutralfette.

Das Margarin bildet das feste Pflanzenfett, dann einen Theil solcher thierischen Fettgemenge, wie sie beim Menschen und denjenigen Thieren vorkommen, welche kein hartes Fett haben (so in den Schmalzarten). Man erhält es durch Auspressen von Baumöl bei $+ 4^0$, wobei ein Theil des Oelfetts abfliesst; dann wird es geschmolzen und sehr allmählig abgekühlt, damit das Margarin in grösseren Körnern anschiesse, die man bei $+ 15^0$ auspresst. Das Margarin schmilzt bei 44^0, und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen, weichen Nadeln.

Das Olein, Oelfett, findet sich als Hauptbestandtheil in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten des Thier- und Pflanzenreichs. Das ächte Olein ist der Hauptbestandtheil der nicht trocknenden Oele, während in den trocknenden Fetten, wie bei den Fettsäuren angeführt wurde, das Glyceryloxyd an die Olinsäure gebunden ist, und das Glycerid dann Olin genannt wird. Das reine Olein ist klar, geschmacklos, und bei $— 4^0$ noch flüssig; diese Eigenschaft erleich-

tert seine Gewinnung, indem durch Abkühlung die anderen Fette erstarren, und das Olein dann aus ihnen durch Auspressen, Abkühlen des beim Pressen Abgeflossenen, dann wiederholtes Pressen u. s. w. dargestellt werden kann. Das Elaidin *(elaidinsaures Glyceryloxyd)*, die isomere durch salpetrige Säure entstandene Modifikation des Oleins, ist ein festes blendendweisses Fett, welches dem Stearin sehr ähnlich aussieht; es schmilzt bei 36⁰, ist in Weingeist fast unlöslich, in Aether leicht löslich.

Die meisten natürlichen Fette sind nur Gemische von den angeführten allgemeinsten Glyceriden, Stearin, Margarin, Olein, Olin. Ausserdem enthalten aber viele noch eigenthümliche Fettsäuren mit Glyceryloxyd verbunden, deren Säuren früher besprochen wurden; die wichtigeren ihrer Glyceride sind etwa folgende:

Palmstearin (aus dem Palmöl, schmilzt bei 48⁰).
Ricinstearin (aus *oleum ricini*).
Cocostearin oder Cocin (aus der Kokosbutter, schmilzt bei 20⁰).
Myristin (aus der Muskatnuss, schmilzt bei 31⁰).
Stearophanin oder Kokelstearin (aus den Kokelskörnern).

Das sogenannte Butyrin (Butterfett) von Chevreul ist ein Gemenge von buttersaurem, kaprin- und kapronsaurem Glyceryloxyd, dem noch viel Margarin beigemischt ist. Dagegen ist es Pélouze und Gélis gelungen aus Glycerin und Buttersäure unter dem katalytischen Einflusse von concentrirter Schwefelsäure das reine buttersaure Glyceryloxyd darzustellen; es ist diese Beobachtung bis jetzt der einzige Fall, in welchem das Glycerin in Glyceryloxyd zurückgeführt und an eine fette Säure wieder gebunden werden konnte. Dieses reine buttersaure Glycerid ist ein gelbliches, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel, das beim Behandeln mit Kali in buttersaures Kali und Glycerin zersetzt wird.

Baldriansaures Glyceryloxyd findet sich im Fett von Delphinen, im Speck der Seehunde, in dem Fett verschiedener Fische (Berzelius) und in *Viburnum opulus*. Dumas zeigte, dass die sogenannte Phocensäure nur Baldriansäure sey. Das Glycerid selbst aber (das sogenannte Phocenin) ist noch nicht rein dargestellt. — Bei der Besprechung der Darstellung und technischen Verwendung der Fette werden wir auf einige Glyceriden-Gemische zurückkommen.

Wie das Glyceryloxyd in der überwiegenden Mehrzahl der neutralen Fette als eigentliche Fettbasis die fetten Säuren sättigt, in ganz ähnlicher Weise treten, aber nur in sehr beschränkten Kreisen, noch andere Fettbasen auf, von welchen das Cetyloxyd und das Ceryloxyd(?) noch die bekanntesten sind; übrigens kommen auch einige andere, den Neutralfetten mannigfach analoge Verbindungen vor, in welchen andere organische Substanzen sowohl die Rolle der Basis als der Säure übernommen haben, wie der Perubalsam und der Storax; von diesen wird aber am besten bei den ätherischen Oelen (in herkömmlicher Weise) die Rede seyn.

Das Cetyloxyd ist die Basis des Walraths (daher der Name; *Cetaceen* heissen bekanntlich die walfischartigen Thiere, von welchen allein der Walrath herstammt); das Cerotyloxyd und der Melissinäther (von *μελισσα*, Biene) sind die organischen Basen mancher Wachsarten. Auch diese Basen sind nicht für sich, sondern nur in ihren Verbindungen mit Säuren als Basen oder als Paarlinge und in ihren Verbindungen mit Wasser, wo sie aber die Eigenschaften basischer

Körper abgelegt haben, bekannt. Höchst merkwürdig ist, dass sie nach ihrer Ausscheidung aus den Neutralfetten und im hydratischen Zustande unverkennbar den chemischen Charakter der Alkohole an sich tragen (s. diese Familie).

Walrath (*Sperma ceti*, weil man ihn früher fälschlicherweise für den Saamen der Walfische hielt) heisst das feste Fett, welches in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener walfischartiger Thiere (Physeter- und Delphinusarten) in Olein gelöst vorkommt und beim Ausfliessen aus dieser Lösung herauskrystallisirt. Durch Auspressen und Schmelzen in heissem Wasser wird diese feste Masse noch gereinigt und kommt dann in grösseren, glänzendweissen Massen von grossblätterig krystallinischem Bruch in den Handel. Die Basis dieses festen, bei 49⁰ schmelzenden Fettes, das man wissenschaftlich Cetin genannt hat, vereinigt sich bei ihrer Ausscheidung durch stärkere Basen mit Wasser und heisst dann Aethal (aus den Anfangsbuchstaben von Aether und Alkohol, wegen ihrer Analogie mit den Alkoholen, wovon bei deren Erörterung gehandelt werden wird). Das für sich nicht bekannte Cetyloxyd besteht aus $C^{32}H^{33}O^{1}$ und ist im Walrath an die Aethalsäure oder Cetinsäure gebunden, welche, wie wir oben sahen, wahrscheinlich mit der Palmitinsäure identisch ist. In dem reinen, flüssigen Fette der Walfische, Thran, finden sich übrigens Glyceryloxydverbindungen wie im Fette anderer Thiere, nämlich Olein mit etwas Margarin und Stearin gemengt.

Die Wachsarten unterscheiden sich von der Mehrzahl anderer Neutralfette durch ihre Brüchigkeit in der Kälte, ihre Schwer- oder Unlöslichkeit in kaltem Alkohol, ihren Wachsglanz u. s. w. (Nach Dujardin ist das weisse Bienenwachs krystallisirbar.) Doch ist abgesehen von ihrer chemischen Constitution keine durchgreifende Abgrenzung zwischen Fett und Wachs möglich. Am ähnlichsten sind sie dem Cetylid (Fett, worin Cetyloxyd die Basis ist). Ueber die konstituirenden Bestandtheile des Wachses sind die verschiedenen Angaben der neuesten Forschungen noch nicht so in Uebereinstimmung gebracht, wie es bei den Neutralfetten der Fall ist; die Schwierigkeiten liegen zum Theil in der Verschiedenheit der untersuchten Wachsarten je nach ihrem Ursprung und in der häufigen Verfälschung derselben mit anderen Fetten, theils in der chemischen Beschaffenheit ihrer wesentlichen Bestandtheile selbst. Früher nahm man in der beststudirten Wachsart, im Bienenwachs, zwei Hauptbestandtheile an, das in heissem Alkohol leicht lösliche Cerin und das schwerlösliche Myricin; Lewy glaubt ausser ihnen noch einen dritten Bestandtheil, das Cerolein aufgefunden zu haben. Brodie zeigte, dass das Cerin keine neutrale Verbindung, sondern unreine Cerotinsäure ist, deren Menge in den verschiedenen Wachsarten sehr wechselt und im Bienenwachs etwa 20% beträgt. Die Cerotinsäure $C^{54}H^{53}O^{3} + HO$ ist farblos, krystallinisch und schmilzt bei 78⁰; im reinen Zustand lässt sie sich ohne Zersetzung verflüchtigen, dagegen nicht, wenn fremde Stoffe beigemengt sind. Man gewinnt sie durch mehrmalige Umkrystallisation des Wachses aus Alkohol oder durch Fällen der alkoholischen Wachslösung mit essigsaurem Bleioxyd.

Das Myricin wurde früher für ein durch Alkali nicht in eine Fettsäure und Fettbasis zerlegbares (verseifbares) Fett gehalten; Brodie aber erreichte eine solche Zersetzung desselben durch Schmelzen mit Kalihydrat. Es vereinigt sich damit seine Säure, welche Palmitinsäure ist, zu palmitinsaurem KO, und es wird durch Wasseraufnahme eine in die Klasse der Alkohole gehörige Materie

frei, das Melissin (s. die Alkohole). Diese Materie schmilzt bei 85⁰ und besteht aus $C^{60}H^{62}O^{2}$. Mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt sie H und verwandelt sich in das höchste Glied der Säurenreihe $C^{n}H^{n}O^{4}$, nämlich in Melissinsäure $C^{60}H^{60}O^{4}$. Das reine Myricin lässt sich betrachten als palmitinsaurer Melissinäther, d. h. $C^{32}H^{31}O^{3} + C^{60}H^{61}O$. Die völlige Reinigung des Myricins gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und nachher aus Aether; so wird es zuletzt in büschelförmigen Krystallen erhalten, welche sich schwierig in Alkohol lösen und bei 87⁰ schmelzen. Bei der trockenen Destillation des Myricins gehen fette Säuren und Kohlenwasserstoffe über; darunter ein fester Kohlenwasserstoff, Melen ($C^{60}H^{60}$), welcher bei 56⁰ schmilzt.

Aus einer Art von chinesischem Wachs erhielt Brodie beim Schmelzen mit Kalihydrat cerotinsaures Kali, und ebenfalls einen Körper aus der Alhohlfamilie, das Cerotin; dieses schmilzt bei 79⁰ und hat die Formel $C^{54}H^{56}O^{2}$. Beim Erhitzen mit KO- und CaO HO entwickelt es H und verwandelt sich in Cerotinsäure. Das chinesische Wachs selbst ist cerotinsaures Cerotyloxyd ($C^{54}H^{55}O + C^{54}H^{53}O^{3}$). Das chinesische Wachs scheint nicht wie man früher annahm, von Rhusarten abzustammen, also pflanzlichen Ursprungs zu seyn, sondern nach St. Julien von Insekten *(Coccus ceriferus)* ganz in der Art des Bienenwachses abgesondert zu werden. Es sieht dem Walrath sehr ähnlich, schmilzt bei 83⁰, und ist selbst in heissem Aether schwer löslich. Léwy hat behauptet, dass es ihm gelungen sey, das Cerin (also Cerotinsäure) durch Erhitzen mit Kali- und Kalk-Hydrat in Stearinsäure umzuwandeln. So gross nun aber auch die Verwandtschaft zwischen den Fetten und Wachsarten ist, so scheint diese künstliche Ueberführung von Wachs in Fett doch noch nicht zuverlässig festgestellt. Unter den Produkten der trockenen Destillation mehrerer Wachssorten wurde schon Margarinsäure aufgefunden. Jedenfalls enthält reines Bienenwachs kein Glyceryloxyd und keine Oelsäure, denn es gibt bei der trockenen Destillation weder Acrolein noch Brenzölsäure. Nur das Wachs von *Myrica cerifera* enthält Glyceryloxyd, mit den gewöhnlichen fetten Säuren (Marg, Stear und Oleinsäure) verbunden, gehört also zu den ächten Neutralfetten.

Das sogenannte Palmwachs ist ein Gemisch von Harz *(Ceroxylin)* und einer dem Bienenwachs völlig analogen Wachssubstanz. Am Stamm und den Blattstielen des Zuckerrohrs findet sich ein eigenthümliches Wachs, das sogenannte Cerosin ($C^{48}H^{48}O^{2}$), welches bei 93⁰ schmilzt.

Durch Behandlung mit siedender Salpetersäure sind aus Wachs durch Gerhardt eine Reihe von Säuren erhalten worden, welche sich bei gleicher Behandlung aus den ächten Fetten gewinnen lassen, nämlich Oenanthylsäure, Pimelin-, Adipin-, Lipin- und Bernstein-Säure. Die wachsartige Substanz im Kork liefert unter diesen Umständen neben der Bernsteinsäure noch Korksäure.

Physiologische Bemerkungen über die Fette.

Im Pflanzenreich finden sich die Neutralfette in ausserordentlicher Verbreitung, ja es gibt vielleicht keine Pflanze, selbst keinen Pflanzentheil, in welchem nicht wenigstens Spuren von Fett vorkämen. Sie treten theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Theilen derselben angehäuft, so namentlich in den Saamenlappen, selten im Perispermium, noch seltener in den Saamenhüllen (z. B. in den Oliven und einigen Palmen). Häufig vertritt Fett in den Saamen die Stelle

des Stärkemehls, mit dem es vielleicht rücksichtlich seines Ursprungs und seiner physiologischen Bedeutung auf das Engste zusammenhängt. So trifft man es in den Cotyledonen der Cruciferen (Reps, Senf, Kohl), der Synanthereen (Madia, Helianthus); so in den Saamen der Mandeln, Kokkelskörner, des Mohns, des Hanfs u. s. w. Sehr selten findet sich Fett in beträchtlicherer Menge in den Vegetationstheilen, z. B. in den Erdmandeln. Ob auch verseifte Fette, d. h. Verbindungen von Fettsäuren mit unorganischen Basen im Pflanzenreich vorkommen, ist nicht sicher ermittelt. Die allgemeinsten Pflanzenfette sind Margarin, Olein und Olin; ausser ihnen kommen aber bei einzelnen Gattungen noch viele andere Glyceride vor. Eine Cetyloxydverbindung ist bei Pflanzen noch nie angetroffen worden; um so zahlreicher sind die Wachsarten daselbst vertreten. Sehr viele Pflanzen enthalten auf ihrer Oberfläche Spuren von Wachs, in grösserer Menge die sogenannten bereiften Pflanzen, bei welchen der Ueberzug aus kleinen Wachskörnern gebildet ist. In der Korksubstanz ist das Wachs ein Hauptbestandtheil. Das Blattgrün besteht hauptsächlich aus Wachs, in welchem der grüne Farbstoff vertheilt oder gebunden ist. Auch einige Milchsäfte führen viel Wachs. Man unterscheidet bei Untersuchungen von Pflanzen das sonst leicht mit Fett zu verwechselnde Wachs am besten von ersterem dadurch, dass das Wachs beim Erhitzen kein Acrolein entwickelt. In einigen Pflanzen wird Wachs in solcher Menge erzeugt, dass es im Grossen daraus gewonnen und in der Art des Bienenwachses verwendet werden kann; chemisch aber scheint das pflanzliche Wachs dem thierischen nicht identisch, obgleich sehr analog zu seyn. Auch der Blüthenstaub ist öfters reich an Wachs.

Ueber die Bildung der Fette und Wachsarten im Pflanzenreich ist wenig bekannt, doch spricht manche Erfahrung dafür, dass sie wenigstens häufig aus Kohlenhydraten entstehen; so enthalten die ölgebenden Saamen vor der Reife Stärkmehl; so ist ein gewisser Zusammenhang zwischen letzterem Stoffe und dem Blattgrün mindestens sehr wahrscheinlich (Mulder). Gestützt wird diese Ansicht durch ganz analoge Erscheinungen im Thierleben, die alsbald angeführt werden sollen. Uebrigens ist auch eine Fettbildung aus Proteïnkörpern gar nicht unwahrscheinlich; schon jetzt können durch Erhitzen mit Kalihydrat oder durch Fäulniss aus letzteren Materien mehrere flüchtige Fettsäuren ($\overline{\text{But}}$, $\overline{\text{Val}}$) erhalten werden, und ferner sprechen manche physiologische oder pathologische Erscheinungen an den thierischen Geweben dafür. Auch fand Thompson eine bedeutende Zunahme des Buttergehalts der Milch bei Steigerung des Proteïngehalts in der Nahrung der Kühe.

Die Bestimmung der Fette im pflanzlichen Haushalt ist wohl keine unbedeutende, wie schon ihre grosse Verbreitung und namentlich ihre oft so reichliche Ablagerung in den Saamen erwarten lässt; doch sind unsere Vorstellungen darüber meist nur Vermuthungen. Bei der Keimung der Saamen scheinen sie so gut, wie Amylum, verbrannt zu werden. Die Wachsarten sind wohl mehr als verbrauchte oder Auswurfsstoffe zu betrachten (so im Kork, in der Epidermis), wobei sie noch manche physikalische Funktionen ausüben mögen.

Im Thierreich ist das Vorkommen der Fette wohl nicht weniger verbreitet als in den Pflanzen, ja ihre Bestimmung für die thierische Oekonomie ist vielleicht noch eine bedeutendere. Sie finden sich in allen festen und flüssigen

Theilen des Thierorganismus, in allen Geweben, dann allen Proteïnstoffen beigemengt. In grösserer Menge namentlich in dem Bindegewebe, im sogenannten *Panniculus adiposus* (unter der Haut), dann im Netz in der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Mark der Knochen, im Nervenmark, in der Leber (besonders der Fische), in der Milch; krankhaft in den Fettgeschwülsten, der Fettsucht und der sogenannten fettigen Entartung der verschiedensten Gewebe. In letzteren Fällen sind übrigens gewöhnlich nicht die Gewebsbestandtheile in Fett umgewandelt, sondern nur in der übermässigen Fettanhäufung zu Grunde gegangen.

Zwischen den allgemeinen Fetten der Thiere und Pflanzen findet kein wesentlicher Unterschied Statt, etwa mit der Ausnahme, dass das ächte Stearin fast nur in thierischen Fetten vorkommt; doch enthalten beide Reihen lebender Wesen eine Reihe von eigenthümlichen Fetten, die aber nur in gewissen Pflanzengattungen und gewissen Thiergattungen oder Organen auftreten (so Ricinstearin, Laurostearin u. A. bei den Pflanzen, die Cetyloxydverbindungen, einige Fette des Nervenmarks u. A. bei den Thieren). Die Wachsarten sind bald pflanzliche bald thierische Erzeugnisse. Dujardin beobachtete auch bei fleischfressenden Insekten (z. B. Libellulaarten) eine Wachsabsonderung. Die Anzahl von verschiedenen Fettsäuren scheint bis jetzt im Pflanzenreich überwiegend; doch sind die Fette der Thiere, namentlich niederer Thiere, noch viel weniger untersucht.

Die Thiere erhalten in jeder Art ihrer Nahrung, sowohl in den pflanzlichen wie thierischen Nahrungsmitteln, fette Stoffe zugeführt. Trotzdem ist es jetzt als ausgemacht anzusehen, dass in dem Thierkörper auch aus Kohlenhydraten Fett (oder Wachs) gebildet werden könne. Die Beweise liefert theils die Erfahrung der Landwirthe im Grossen, indem hauptsächlich die Mästungsversuche mit Amylum-reichen Vegetabilien die ausgezeichnetsten Ergebnisse liefern. Anderntheils sind an den Bienen sehr instruktive Belege dafür gewonnen worden, von denen wie von anderen Gründen für jene Ansicht schon bei den Kohlenhydraten (S. 59) die Rede war. Manche Physiologen sprechen dem Fette eine entschiedene Bedeutung für den thierischen Zellenbildungsprocess zu. Sonst werden die Fette als die hauptsächlichsten Respirationsmittel (neben den Kohlenhydraten) angesehen; sie verschwinden entweder völlig im Organismus, oder es wird ihr Ueberschuss als Fett an verschiedenen Stellen desselben wieder niedergelegt. Die Aufnahme des Fettes, das sich in der Nahrung findet, erfolgt am wahrscheinlichsten unter der Form einer Emulsion, d. h. unter der Form sehr feiner in Wasser suspendirter Tröpfchen; nach Bérnard sollte die Verdauung der Fette durch die Pancreas-Flüssigkeit (Bauchspeichel) vermittelt werden, welche die Fette mit der grössten Leichtigkeit verseife oder wohl richtiger in eine feine Emulsion verwandle. Bei den Krankheiten der Pancreasdrüse gehen nach ihm die Fette unverdaut in den Faeces ab. Doch haben die neuesten Beobachter diese Funktion des Bauchspeichels, als eine ihm ausschliesslich zukommende, nicht bestätigt finden können. Nach Frerichs vermitteln die Darmflüssigkeiten und die Galle neben dem Bauchspeichel die feine Vertheilung der neutralen Fette im Darmkanal. Wie sehr ein Emulgiren die Verdaulichkeit der Fette erhöht, sehen wir an der Milch und an den künstlich bereiteten Emulsionen der Apotheker, bei welchen meist Vitellin oder Pflanzenschleime das emulgirende Mittel darstellen. Nimmt man bei der Assimilation der Fette im Darmkanal einen Verseifungsvorgang an, so ist bis jetzt nicht zu erklären, was aus den organischen Basen der Neutralfette entsteht,

und ebenso wenig der Vorgang, durch welchen im Organismus die gebildeten Seifen wieder zu Neutralfetten restituirt und als solche abgelagert werden könnten. — Das Gehirn enthält 12—13% Fett, das nach Frémy zweierlei Säuren enthält, die darin verseift (an Natron gebunden) vorkommen sollen; er hat sie Cerebrin- und Oleophosphorsäure genannt. Ausserdem enthält die Gehirnsubstanz noch andere gewöhnliche Neutralfette und Cholesterin. Die früheren Angaben über die Nervenfette (so von Couërbe, Kühn u. A.) sind durch Frémy nicht bestätigt worden, doch bleibt rücksichtlich des Gehirnfettes noch Manches zu erforschen übrig.

Die Cerebrinsäure ist weiss, krystallinisch, bildet mit heissem Wasser unter Aufblähen eine kleisterähnliche Masse, und zersetzt sich beim Schmelzen. Sie enthält N und Phosphor; ihre Salze sind nicht krystallisirbar.

Die Oleophosphorsäure ist der Hauptbestandtheil des Hirnfetts, dickflüssig, und zerfällt durch Wasser und mehrere Proteïnstoffe (Fermente) in Olein und Phosphorsäure. Dieses Zerfallen scheint nach Rokitanski bei Gehirnerweichung zuweilen Statt zu finden.

Die beiden komplexen Fettsäuren kommen überall in der Nervensubstanz, in der Leber und wahrscheinlich auch im Blute vor. Gobley hat sie auch in den Eiern gefunden. Nach ihm zerfällt die Oleophosphorsäure zuweilen auch in Oelsäure und in eine Verbindung von Phosphorsäure mit Glyceryloxyd (*acide phosphoglycérique*). Er hat in dem Eidotter zwei neutrale phosphorhaltige Fette beschrieben, wovon das Lecithin vielleicht eine Verbindung der Oleophosphorsäure, und das Cerebrin eine Verbindung der Cerebrinsäure darstellt.

Technische Notizen über die Fette.

Die Darstellung der Pflanzenfette beruht im Allgemeinen auf dem Zersprengen der Zellen, in welchen sie eingeschlossen vorkommen, durch den Druck von Pressen und Stampfmühlen, wobei sie natürlich mit Proteïnstoffen und anderen Pflanzenbestandtheilen verunreinigt erhalten werden. Gewöhnlich werden sie um so reiner gewonnen (aber auch in um so geringerer Menge), je niederer die Temperatur und je geringer der Druck dabei waren. Zweckmässig ist es, die ölhaltigen Pflanzenstoffe vorher in mässiger Wärme auszutrocknen, weil nach dem Verdunsten des Wassers viel weniger Schleim und Eiweiss in das Oel übergeht. Das Produkt der ersten Pressung ist gewöhnlich das reinste. Der Rückstand in der Presse ist bei noch so bedeutendem Drucke immer noch ziemlich ölreich, zugleich sehr reich an Proteïnstoffen und Phosphaten (besonders bei Saamenkernölen), daher ein treffliches Viehfutter; man hat denselben (die Oelkuchen) auch zur Brodbereitung anempfohlen, aber er ist dazu sehr wenig tauglich und überdiess durch Gehalt an ranzigem Oel, zuweilen auch an Kupfer, der Gesundheit des Menschen oft sehr nachtheilig. Nach dem Pressen lässt man das gewonnene Oel mehrere Wochen lang ruhig stehen, durch Lagerung sich klären, wobei Schleim und eiweisshaltiges Wasser zum Theil zu Boden sinken.

Die Hauptreinigungsmethode der Pflanzenöle (von Proteïn, Schleim u. A.) besteht in der Anwendung von 1—2% concentrirter Schwefelsäure (auch Chromsäure oder Chlor sind empfohlen worden), die man in kleinen Portionen in das Oel einrührt; hierdurch werden vorzugsweise die fremden organischen Einmengungen verkohlt, wozu die Mitwirkung einiger Wärme oft sehr förderlich ist; nach diesem wird mit Wasser von 60° tüchtig durchgeschüttelt und die Masse mehrere Tage absitzen

gelassen. Zuletzt wird das klar abgegossene Oel am besten durch Kohle filtrirt und so zuweilen wasserhell erhalten. Das Reinigen des rohen Leinöls soll auch durch eine wässrige Lösung von Eisenvitriol vollständig gelingen, mit welcher man es 4—6 Wochen lang der Sonne ausgesetzt hat.

Der Unterschied zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen wurde früher als auf ihren verschiedenen Fettsäuren (Olein- und Olinsäure) beruhend hervorgehoben. Hier ist nur das Verfahren näher zu bezeichnen, wie die theureren nicht trocknenden Oele auf Beimischung von wohlfeilen trocknenden Fetten geprüft werden. Man wendet hierzu eine Mischung von 3 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Untersalpetersäure an und misst die Zeit, welche z. B. Olivenöl, das damit gemischt wurde, zu seiner völligen Erstarrung (Elaidinbildung bedarf. Doch ist diese Methode immerhin sehr unsicher. Heydenreich bedient sich zur Unterscheidung der verschiedenen fetten Oele folgender Anhaltspunkte: 1) des Geruchs, der sich beim leichten Erwärmen der verschiedenen Oele entwickelt; 2) der Färbung, die sie in Berührung mit Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. annehmen; 3) des verschiedenen spec. Gewichts der verschiedenen Oele. Die Gerüche lassen sich nicht beschreiben, sondern müssen an Proben der reinen Oele erkannt werden. Die Färbungen werden so vorgenommen, dass man 10—15 Tropfen Oel auf eine helle Glasplatte legt, die auf weissem Papier aufliegt, und dann einen Tropfen Schwefelsäure durch einen Glasstab damit mischt. Rüböl und das Oel des schwarzen Senfs färben sich auf diese Art grünlich blau, die Thranarten röthlich oder violett, Leindotteröl gelb, später orange, Olivenöl blassgelb, später grünlich, Leinöl dunkelbraun, dann schwarz u. s. w. Das spec. Gewicht der einzelnen Oele muss in den speciellen technischen Handbüchern nachgelesen werden.

Eine besondere technische Wichtigkeit hat neuerer Zeit das Palmöl gewonnen, das aus der Frucht einer westafrikanischen Palmenart ausgeschmolzen wird, butterartig und von angenehmem Veilchengeruch ist und so, wie es im Handel vorkommt, immer freie Fettsäure neben einem orangefarbenen Pigment enthält. Durch blosses Abpressen lässt sich daraus der grösste Theil des Oleins abscheiden; die rückständige feste Fettmasse wird gebleicht, indem sie bei 100⁰/₀ geschmolzen und hierauf in ihr doppeltes Volum von frischem Wasser gegossen wird; so scheidet sie sich in solchen Krystallen aus, die durch blosse Einwirkung von Luft und Licht leicht gebleicht und, durch Umschmelzen mit 2⁰/₀ Schwefelsäure gereinigt, zur Kerzenfabrikation benutzt werden können. Sonst wird aus Palmöl in Grossbritanien sehr viel Seife fabricirt. — Die Darstellung der festen Pflanzenfette (Kakaobutter, Palmbutter, Kokostalg, Muscatbutter, Lorbeeröl, Sheabutter, die in Westafrika statt der Kuhbutter dient, des chinesischen Pflanzentalgs u. A.) geschieht meistens auch durch Auspressen unter Erwärmung, zum Theil auch durch Auskochen mit Wasser.

Die Gewinnung der Thierfette pflegt gewöhnlich durch Zerkleinerung des Fettgewebes und nachheriges Ausschmelzen mit oder ohne Wasser, bei einigen sehr flüssigen Fetten auch durch blosses Auspressen (Leberthran) zu geschehen.

Die Anwendung der Fette ist ausserordentlich mannigfaltig. Sie dienen als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen und Pflastern, zur Bereitung von Firnissen und Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung, zur Malerei u. s. w. Zu Firnissen benützt man die trocknenden Oele, indem diese, in dünnen Schichten auf andere Gegenstände aufgetragen, unter Sauerstoffaufnahme zu glänzenden Ueberzügen erstarren. Die nicht trocknenden

Oele werden leicht ranzig, indem ein Theil ihres Glyceryloxyds an der Luft und bei Gegenwart von Unreinigkeiten sich zersetzt und so eine Quantität von Fettsäure frei wird. Durch Behandlung mit schwachen Alkalilösungen lässt sich die freie Säure und damit der ranzige Geruch und Geschmack entfernen.

Die weicheren thierischen Fette heissen Schmalz, Butter; die ganz flüssigen Thran; die harten Talg.

Die Butter findet sich in der thierischen Milch unter der Form von sehr kleinen Kügelchen aufgeschwemmt, die vielleicht eine Hülle von Käsestoff besitzen. Durch Schlagen der Milch werden diese Kügelchen zu Klumpen vereinigt, am besten bei einer Temperatur von 12⁰. Die von den Butterklumpen gesonderte Flüssigkeit, sogenannte Buttermilch, enthält einen Theil ihres Caseïns geronnen und immer noch einen Rückhalt von Fett. 100 Theile Milch geben etwa 3 Theile Butter. Die Butter ist übrigens durchaus kein reines Fett, sondern enthält oft bis zu mehreren Procenten Käsestoff, viel Wasser (oft 23%), Spuren von Milchzucker, Salzen. Die Beimengung des Caseïns veranlasst ihre grosse Neigung zum Ranzigwerden; durch das sogenannte Auslassen wird ersteres entfernt und so das schnelle Verderben verhindert; es geschieht durch Schmelzen der Butter, wobei der geronnene Käsestoff auf die Oberfläche steigt und abgenommen wird. Die meisten Verfälschungen der Butter werden eben bei ihrem Schmelzen erkenntlich. Dass das Butyrin ein Gemenge von vielerlei Glyceriden ist, wurde früher angegeben.

Der Thran wird theils aus der Speckhaut der Walfische und Robben ausgeschmolzen, theils aus den Knochenhöhlen der ersteren nach Abscheidung des Walraths gewonnen, theils durch Auspressen von Fischlebern bereitet. Der widrige Geruch der meisten Thranarten, sowie ihre oft so dunkle Färbung, rührt gewöhnlich von sich zersetzenden thierischen Einmengungen und von flüchtigen Fettsäuren her; die letzteren sind wahrscheinlich Oxydationsprodukte der Oelsäure. Man reinigt den gewöhnlichen Thran durch Gerbstoff oder Metallsalze, die mit den eingemengten thierischen Stoffen unlösliche Verbindungen eingehen; den Geruch entfernen Laugen und Chlorkalk am besten.

Der Leberthran, ein neuerer Zeit so sehr in die Mode gekommenes Arzneimittel, wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten, hauptsächlich in Bergen (in Norwegen) bereitet; der weisse, durch freiwilliges Ausfliessen des Oels aus den auf einander gehäuften Stockfischlebern, die braunen Sorten durch künstliches Auspressen und Auskochen. Er enthält etwa 74% Oelsäure, ausserdem andere Fette, Gallenbestandtheile (wohin ohne Zweifel auch das sogenannte Gaduin zu rechnen ist), de Jongh. Der Jod- und Bromgehalt des Leberthrans ist viel zu gering, als dass er an den Wirkungen des letzteren viel Antheil haben sollte; wenn man mehr als 0,05 Jod darin findet, kann man schliessen, dass das Oel verfälscht ist. Wegen der grossen Nachfrage wurden nämlich zuweilen Pflanzenöle mit Jod vermischt als Leberthran in den Handel gebracht. Das beste Oel ist farb- und geruchlos (Pereira). Durch einen Tropfen Schwefelsäure geben alle aus Lebern gewonnene Oele eine violette Färbung, die bald rothbraun wird, alle anderen Oele nicht. Die Ursache dieser Färbung sind Gallenbestandtheile (Pettenkofer's Probe); es gehört zwar zu deren Färbung mit $\ddot{S}$ gewöhnlich Zucker, doch kann nach Strecker derselbe durch Essigsäure bei dieser Reaction ersetzt werden, und in der That hat de Jongh im Leberthran auch Essigsäure aufgefunden.

Der Walrath dient zur Bereitung von Salben und von vortrefflichen

Kerzen. In China werden aus dem Pflanzentalg (von *Stillingia sebifera*) häufig Lichter gemacht.

Das Bienenwachs kann jetzt entschieden als thierisches Produkt betrachtet werden, seitdem gezeigt worden ist, dass der von den Bienen gesammelte Blüthenstaub ihren Larven zur Nahrung dient und das Wachs zu den Waben bei ausschliesslicher Zuckerfütterung in ihrem Organismus bereitet werden kann.

Nach dem Entfernen des Honigs aus den Waben schmilzt man diese mit Wasser, wobei die eingemengten Unreinigkeiten in letzterem sich lösen oder zu Boden sinken. Das geschmolzene, aber immer noch gelbe Wachs, bleicht man, indem man es geschmolzen auf einen Cylinder fliessen lässt, der zur Hälfte in kaltes Wasser taucht und beständig um seine Achse gedreht wird. So erhält man das Wachs in dünnen Bändern, die man auf Rasen bleicht. Das mit Chlor gebleichte Wachs taugt nicht zur Kerzenbereitung. — Das japanische Wachs ist nicht ganz so werthvoll wie das Bienenwachs, weil es mehr Sauerstoff, also nicht so viel Brennmaterial zu enthalten scheint.

Anhang zu den Neutralfetten: Die Fettbasen nach ihrer Wasseraufnahme (fette Alkohole).

Schon oben wurde angeführt, dass die organischen Basen der Neutralfette in isolirter Gestalt nicht gekannt sind, und dass dieselben bei ihrer Abscheidung immer Wasser aufnehmen und damit, gerade so, wie wenn der Aether sich mit Wasser verbindet, ihre basischen Eigenschaften verlieren. Häufig (immer?) bieten sie in diesem hydratischen Zustande den Charakter von Alkoholen dar, haben aber selbst oft wieder die physikalischen Eigenschaften der Fette. Die so entstandenen indifferenten Körper sollen nun hier kurz abgehandelt werden, soweit zum Verständniss ihres Verhaltens nicht die Kenntniss der Alkoholfamilie vorausgesetzt wird.

Das Glycerin, Oelsüss, Scheele'sches Süss, $C^6H^8O^6$ ist in reinem Zustande ein farbloser Syrup von zuckersüssem Geschmack, der aber der geistigen Gährung nicht fähig ist. Es ist nicht krystallisirbar, von 1,28 spec. Gew., mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, aber unlöslich in Aether; an der Luft bräunt es sich schnell. Man gewinnt es bei der Bereitung der Bleipflaster (siehe S. 171) als Nebenprodukt; es findet sich nämlich dann in dem zugesetzten Wasser gelöst und wird, nachdem daraus das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden, durch blosses Abdampfen erhalten. [1]) Mit manchen Basen bildet es lösliche Verbindungen, mit Schwefelsäure so wie mit Oxalsäure und Phosphorsäure gepaarte Säuren.

Die Phosphoglycerinsäure z. B. besteht aus $C^6H^7O^5 + PO^5 + HO$; in ihren Salzen wird das Wasser durch 1 Atom der Basis ersetzt. Sie findet sich nach Gobley im Eigelb. Die Glycerinschwefelsäure hat die Formel $(C^6H^7O^5 + SO^3) + SO^3HO$, analog den später zu beschreibenden Aetherschwefelsäuren.

Wird Glycerin in Wasser gelöst mit Hefe längere Zeit stehen gelassen, so zerfällt

---

[1]) Eine theoretisch interessante Darstellung des Glycerins ist neuester Zeit von Rochleder aufgefunden worden. Man löst nämlich Ricinusöl in absolutem Alkohol, leitet dann trockenes salzsaures Gas hinein und behandelt das Produkt mit Wasser, in welchem sich das erzeugte Glycerin löst. Durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether, worin das Glycerin sich nicht löst, erhält man es ganz rein.

es in Wasser und Metacetonsäure, zum Theil auch in Essigsäure (Redtenbacher). Seine Haupteigenschaft, durch die es auch in allen seinen Verbindungen leicht erkannt werden kann, ist die: bei der trockenen Destillation Acrolein (siehe S. 174) zu erzeugen, das durch seine stechenden Dämpfe so sehr charakteristisch ist.

Die Glycerinschwefelsäure $C^6H^7O^5 + 2SO^3 + HO$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche Barytsalze nicht fällt. Die Glycerinphosphorsäure kommt natürlich vor, indem sie an NaO oder Ammoniak gebunden im Eigelb auftritt.

Das Aethal $C^{32}H^{34}O^2$, d. h. das mit Wasser verbundene Cetyloxyd, ist ein fester, merkwürdigerweise selbst wieder fettartiger Körper, der aber nicht verseifbar ist. Es ist weiss, völlig neutral, geschmacklos, schmilzt bei 40⁰, und lässt sich bei abgeschlossener Luft unzersetzt verflüchtigen. In Wasser und selbst in starkem Kali ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in warmem Alkohol. Auch es gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure (Dumas und Péligot). Löst man das Aethal in Schwefelkohlenstoff, so erhält man dadurch eine gepaarte Säure, von der ein Kalisalz dargestellt worden ist. $C^{32}H^{33}O + {}_2CS^2 + KO)$; es ist krystallisirbar, weiss, farb- und geschmacklos.

Das Melissin und das Cerotin, die durch Wasseraufnahme aus den organischen Basen der Wachsarten entstandenen Substanzen, wurden schon beim Wachs (S. 162) besprochen, und werden bei den Alkoholen noch genauer beschrieben werden.

C. Verbindungen der fetten Säuren mit unorganischen Basen.

Die Neutralfette lassen sich nach dem Vorhergehenden als fettsaure Salze mit organischer Basis betrachten. Letztere kann nun durch stärkere unorganische Basen ausgetrieben und ersetzt werden, und man nennt diesen Vorgang im Allgemeinen den Verseifungsprocess. Im engeren Sinne aber sind Seifen nur Verbindungen von fetten Säuren mit Alkalien, während man die fettsauren Salze der schweren Metalloxyde Pflaster nennt.

Der technische Begriff von Seifen ist überdiess ein noch engerer, indem nur die complicirteren Fettsäuren solche Seifen (mit den Alkalien) bilden, welche sich in der Industrie zum Reinigen u. s. w. benützen lassen. Dagegen begreift man in letzterer auch Verbindungen von Harzsäuren mit Alkalien unter dem Namen Seifen (Harzseifen), welche Benennung aber wissenschaftlich nicht gültig ist.

1. Fettsaure Alkalien.

Die Verbindungen der fetten Säuren mit den fixen Alkalien sind lösliche Salze. (Mit Ammoniak geben die Fette amidartige Verbindungen, so das Margaramid, Butyramid; siehe die Amidfamilie). Man könnte alle diese Salze Seifen nennen, gewöhnlich geschieht es aber nicht bei den untersten Gliedern in der Reihe der Fettsäuren, also nicht bei den Alkalisalzen der Metacetonsäure und Baldriansäure. Dagegen werden alle fettsauren Salze von Säuren, die über der Buttersäure stehen, schon nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch Seifen genannt.

Die Bereitung der fettsauren Alkalien geschieht entweder durch Sättigen der fetten Säuren mit Alkali, ein Weg, der aber nur selten eingeschlagen wird; oder durch Zersetzung der Neutralfette vermittelst kochender Kali- oder Natronlauge. Die Zersetzung erfolgt hier nach den gewöhnlichen Regeln der chemischen Verwandtschaft, wenn man die Neutralfette für schon fertig gebildete Salze an-

sieht; dagegen mehr durch katalytischen Einfluss (nach Berzelius), wenn man annimmt, dass in den Neutralfetten weder Säure noch Basis irgend präexistire. Die Verseifung mit kohlensauren Alkalien geht viel langsamer und meist auch unvollständiger vor sich, weil die fetten Säuren oft so schwache Säuren sind, dass sie selbst die Kohlensäure kaum und nur bei längerem Kochen aus ihren Verbindungen auszutreiben vermögen. Ueberschüssiges Alkali erleichtert die Verseifung in hohem Grade und kann nachher leicht wieder entfernt werden.

Die wichtigsten Seifen sind die der gewöhnlichen fetten Säuren, nämlich der Stearin-, Margarin- und Oelsäure. Die Konsistenz der Säure ist von bedeutendem Einfluss auf die Konsistenz ihres Alkalisalzes, d. h. die Salze der Stearinsäure und Margarinsäure sind gewöhnlich viel härter als die der Oelsäure. Noch von grösserem Einfluss auf die Beschaffenheit der Seifen ist aber die Natur der Basis; die Kaliseifen sind nämlich immer weich, schmierig, weil sie nach Art so vieler Kalisalze Wasser aus der Luft anziehen, d. h. zerfliessliche Salze darstellen; die entsprechenden Natronseifen dagegen sind härter, luftbeständig und enthalten auch meist weniger Wasser gebunden. Die Kaliseifen werden durch Natronsalze, z. B. Chlornatrium oder Glaubersalz, ohne grosse Schwierigkeit zersetzt, und so kann man auf mittelbare Weise (nämlich durch den Umweg der Darstellung von Schmierseifen) harte Seifen gewinnen.

Die heisse und concentrirte Seifenlösung wird beim Erkalten gallertig; versetzt man sie mit gesättigter Kochsalzlösung, so entzieht ihr diese das Wasser, die Seife scheidet sich als festweiche Masse in Klumpen aus, weil sie in stark salzhaltigem Wasser unlöslich ist, während das Glycerin, der Ueberschuss von Alkali und andere Beimengungen in der Kochsalzlösung bleiben. Auf diesem Vorgange des Aussalzens beruht hauptsächlich die Möglichkeit, die Seife reiner darzustellen. Die sich abscheidenden Seifenklumpen werden, wenn sie die gewünschte Konsistenz besitzen, abgeschöpft, in Formen gebracht, nach dem Erkalten mit Drähten zerschnitten und an der Luft getrocknet. Natürlich gilt dieses letztere nur von den festen Seifen.

Schnellseifenfabrikation nennt man die Verseifung mit concentrirter Natronlauge in Einem Sude, und zwar ohne Abscheidung der sogenannten Unterlauge, so dass die salzigen Laugenbestandtheile in der Seife verbleiben. Stöckhardt nennt solche Seifen amorphe oder wassersüchtige Seifen, während diejenigen, bei welchen die salzigen Bestandtheile in der Lauge bleiben, Kernseifen genannt werden. Das gefärbte, zuweilen marmorirte Aussehen der Seifen rührt entweder von absichtlich zugesetzten oder von zufällig vorhandenen gefärbten Beimengungen her, so zuweilen von Schwefeleisen, fettsauren Salzen des Eisen- und Kupferoxyds u. A.

Der Werth einer Seife beruht auf der Menge von fettsaurem Alkali, welches sie enthält. Die Seifen schliessen zweierlei Wasser ein, nämlich chemisch gebundenes und mechanisch eingemengtes; letzteres wird durch betrügerische Kunstgriffe oft ausserordentlich vermehrt. Man bestimmt dessen Menge durch blosses Austrocknen des Seifenschabsels an der Luft. Am genauesten aber lässt sich der Werth einer Seife ermitteln, wenn man durch eine Mineralsäure ihre Fettsäure abscheidet und diese wägt, und aus einer andern Portion durch Einäschern die Quantität des Alkalis bestimmt. Es kommen Seifen von 14 bis etlichen 50% Wassergehalt im Handel vor.

Die grüne Seife wird in Russland und Schweden aus Hanföl und Talg mit Kali bereitet. Die grüne Farbe rührt von dem Hanföl her, und da dieselbe bei manchen Schmierseifen sehr gewünscht wird, färbt man dieselben zuweilen künstlich grün. Sie

reagirt stark alkalisch und hat einen durchdringenden Geruch, der vorzüglich wenn ihr noch Thran zugesetzt wurde sehr widrig ist. Besonders in der Leinwandbleicherei dient sie als treffliches Reinigungsmittel. In neuerer Zeit sind Einreibungen damit als höchst wirksam gegen Krätze erkannt worden. Die schwarze Seife des Handels wird aus fetthaltigen thierischen Abfällen, angebrannten Fettarten u. A. mit Kali bereitet, zuweilen auch noch durch etwas Galläpfelinfus und Eisenvitriol absichtlich gefärbt.

Die harte Seife wird in südlichen Gegenden gewöhnlich aus Olivenöl und Natron (venetianische und marseiller Seife), in Deutschland und den nördlichen Ländern allermeist aus Natronlauge und festeren thierischen Fetten dargestellt. Eine Menge von kleinen Abänderungen der Seifen, so die transparente Seife, Knochenseife, Kieselseife u. A. werden theils durch Modificationen im Seifensieden, besonders aber durch gewisse Zusätze (wie Knochenleim, kieselsaures Alkali) erzielt.

Die Seifen erhalten ihre unersetzlichen Eigenschaften als Reinigungsmittel durch folgende Umstände: Sie werden in Berührung mit viel Wasser in saure und basische Salze zerfällt; die letzteren wirken durch ihr überschüssiges Alkali reinigend, indem sie Fett auflösen und durch Waschen mit Wasser ebenso, wie die sauren fettsauren Alkalien, sich wieder entfernen lassen. Zugleich aber wirkt das basische Salz nicht so heftig wie freies Alkali, nicht ätzend, und schont daher die zu waschenden Stoffe in viel höherem Grade. In der Hitze lässt sich durch Soda dieselbe reinigende Wirkung erzielen wie durch Seifen, worauf Chaptal's Dampfwäsche begründet ist. — Durch alle Lösungen von alkalischen Erd- oder schweren Metalloxydsalzen werden die Seifen zersetzt, weil die fettsauren Erden und schweren Metalloxyde unlöslische Verbindungen darstellen. Auf diesem Verhalten beruht der Nachtheil der Anwendung sogenannter harter Wasser zum Waschen; sie sind reich an Kalksalzen, und fällen also einen Theil der Seife aus, als Kalkseife.

Das sogenannte Leichenfett, *adipocire*, welches sich in Leichnamen nach mehrjährigem Liegen in feuchter Erde, besonders bei Anhäufung vieler Cadaver an demselben Orte, erzeugt, und oft fast alle Weichtheile derselben ausfüllt, ist eine Ammoniak- oder auch Kalkseife der gewöhnlichen Fettsäuren. Seit die Bildung fetter Säuren aus Proteïnstoffen entdeckt ist, kann diese eigenthümliche Art der cadaverischen Zersetzung nicht mehr so wunderbar erscheinen (vgl. S. 163).

2. Salze der Fettsäuren mit den schweren Metalloxyden.

Es gehören hierher die sogenannten Pflaster, soweit sie chemische Verbindungen sind, und Metalloxyde an Fettsäuren gebunden enthalten. Sie sind also unlösliche Seifen. Uebrigens bilden auch die alkalischen Erden mit den Fettsäuren schwerlösliche Verbindungen, nur dass man dieselben im gemeinen Sprachgebrauch nicht Pflaster, häufig aber Seifen nennt. Die für die Medicin wichtigsten Pflaster sind die fettsauren Bleioxydsalze. Man bereitet sie durch Kochen von Bleioxyd mit Fett (gewöhnlich Baumöl) und Wasser; letzteres ist dazu sehr förderlich, beinahe unentbehrlich, da die Fettbasen sich nur ausscheiden lassen, wenn Wasser vorhanden ist, mit dem sie sich im Moment ihrer Abscheidung verbinden. Doch hat Gusserow auch Bleipflaster ohne Wasserzusatz erzeugt, wobei dann ein Theil des Glyceryloxyds ganz zersetzt wurde, und Wasser an den andern Theil des Glyceryloxyds abgab, so dass dieses doch zu Glycerin werden konnte. Letzteres kann bei der Pflasterbereitung in der

wässerigen Lösung gewonnen, und daraus, wie früher angegeben wurde, erhalten werden. Ein Kupferoxydpflaster wird zum Bronciren des Gypses benützt.

Man hat in den Oelfirnissen, die häufig aus Bleioxyd und trocknenden Oelen bereitet werden, auch verseiftes Bleioxyd sehen wollen; aber Liebig hat nachgewiesen, dass allerdings durch Kochen von Oel mit Bleioxyd das Oel etwas verändert, besonders viel schneller trocknend wird, allein gewöhnlich dabei kein oder nur sehr wenig Bleipflaster entsteht, weil den vorgenannten Materialien kein Wasser zugesetzt wird. Pflasterbildung würde dabei eher nachtheilig wirken.

Manche Metalloxyde lösen sich in Fetten etwas auf, und man hat besonders beim Erhitzen von fetten Stoffen in Kupfergefässen Sorge zu tragen, dass sie im Kupfergeschirr nicht erkalten, weil sich sonst leicht etwas fettsaures Kupferoxyd erzeugt, welches sehr giftig wirkt.

D. Indifferente, nicht verseifbare Fette.

Man könnte einige Verseifungsprodukte, nämlich das Cerotin, Melissin und das Aethal hierher stellen, da sie noch die physikalischen Eigenschaften der Fette besitzen, aber durch Lauge nicht mehr in Fettsäure und Fettbasis sich spalten lassen. Auch das Wachs des Korks, das Fett des Bibergeils *(Castoreum)*, das Fett der Ambra soll nach einigen Angaben unverseifbar seyn.

Endlich wird herkömmlicher Weise das Gallenfett, Cholestearin oder Cholesterin hierher gerechnet. Es hat auch in Wirklichkeit in seinen äusseren Merkmalen die grösste Aehnlichkeit mit den Fetten und Wachsarten, chemisch aber unterscheidet es sich vielfach von diesen Stoffen, und schliesst sich gemäss der Beschaffenheit seiner Oxydationsprodukte am nächsten an die stickstofffreien Bestandtheile der Galle an (Redtenbacher). Es findet sich in der Galle (meist neben Glyceriden) und namentlich in den krystallisirten Gallensteinen; dann im Blute, im Nervenmark, im Eigelb, in sehr vielen krankhaften Ablagerungen, so in Geschwülsten (sogenannte Cholesteatome), in den Ablagerungen in den Arterienhäuten (Atheromen) u. A. Es krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen (aus der Alkohollösung in rhombischen Tafeln, die unter dem Mikroskop dafür sehr bezeichnend sind); ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 137^0, und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether, worauf sich seine Reindarstellung gründet.

Durch Alkalien wird es nicht verseift. Es existirt wasserfrei $C^{81}H^{69}O^3$ und im Zustande eines Hydrats (mit 1 HO verbunden). Seine Formel ist noch nicht sicher festgestellt, wegen seines durchaus indifferenten Verhaltens. Mit Salpetersäure liefert es neben einer Reihe von flüchtigen fetten Säuren und anderen Produkten die Cholesterinsäure, eine nicht flüchtige, zähe, gummiähnliche Masse, aus $C^8H^4O^4 + HO$ bestehend. Dieselbe Säure entsteht auch aus der stickstofffreien Gallensäure durch Salpetersäure. Zwenger betrachtet das Cholestearin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, dem durch concentrirte Schwefelsäure das Wasser entzogen werden kann; der Kohlenwasserstoff färbt sich dabei dunkelroth, und ist grösstentheils in Aether löslich; er schmilzt bei 240^0 und wurde Cholesterilin genannt; neben ihm entstehen übrigens durch Vitriolöl noch 2 andere Kohlenwasserstoffe von einem ebenfalls hohen Schmelzpunkt.

Ueber die Entstehung und den Nutzen des Cholesterins im Thierorganismus haben wir nicht einmal eine Vermuthung; am ehesten könnte man es noch mit der Galle in Beziehung bringen; offenbar kann seine Bedeutung keine geringe seyn, da es so allgemein verbreitet, und in so wichtigen Theilen (wie Gehirn, Blut, Eigelb u. s. w.) vorkömmt. Im Pflanzenreich tritt es nicht auf, muss also als durchaus thierisches Produkt angesehen werden. Künstlich ist es noch nicht dargestellt worden.

E. Eigenthümliche Zersetzungsprodukte der Fette.

Schon die Fettsäuren, so wie die durch Wasser umgeänderten Fettbasen sind eigenthümliche Umsetzungsprodukte der Neutralfette; sie sind aber schon im Vorhergehenden geschildert worden. Es ist hier nur noch die Bemerkung anzuschliessen, dass gewisse Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, die Glyceride, analog den starken Salzbasen, zerfällen; so bildet $\ddot{S}$ daraus: Glyceryloxydschwefelsäure, während sich die fette Säure abscheidet. Bei längerem Erhitzen der Glyceride mit verdünnter Salpetersäure entstehen Zersetzungsprodukte des Glycerins auf der einen Seite (Kleesäure, vielleicht auch Essigsäure), und Zersetzungsprodukte der fetten Säure (wie Korksäure etc.) auf der andern Seite, also gerade so, wie wenn Glycerin und die Fettsäure, jedes für sich, mit jener Säure behandelt würden. Schon oben (S. 162) wurde angeführt, dass das Wachs mit Salpetersäure dieselben Säuren liefert.

Wenn Stear, Marg oder Olein mit starker Salpetersäure oxydirt werden, so entstehen neben anderen Produkten, namentlich neben niederen Gliedern aus der Säurenreihe $C^n H^n O^4$, noch eine Anzahl anderer krystallinischer Säuren, welche alle unter einander homolog sind, indem sie bei konstantem O-Gehalt nur um n-mal $C^2 H^2$ sich unterscheiden. Diese Säuren, welche bis jetzt entweder auch aus anderen Materien als den Fetten und durch andere Methoden als durch die oben genannte gewonnen werden können (wie Bernsteinsäure, Kleesäure) oder aber allein als Zersetzungsprodukte der fetten Säuren durch NO^5 gekannt sind, lassen sich unter die allgemeine Formel

$$C^n H^{n-2} O^8$$

bringen. Es gehören nämlich hierher:

Korksäure . .	$C^{16} H^{14} O^8$	
Pimelinsäure .	$C^{14} H^{12} O^8$	
Adipinsäure . .	$C^{12} H^{10} O^8$	
Lipinsäure . .	$C^{10} H^8 O^8$	
Bernsteinsäure .	$C^8 H^6 O^8$	beide als zwei-basische
Kleesäure . .	$C^4 H^2 O^8$	Säurehydrate genommen.

Wir wollen an diesem Orte nur diejenigen dieser Säuren etwas näher betrachten, welche bis jetzt einzig und allein aus Fetten gewonnen worden sind.

Die Pimelinsäure krystallisirt in harten weissen Körnern, schmilzt bei 114°, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen, und ist in kaltem Wasser schwer-, dagegen leichtlöslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sie H und erzeugt Baldriansäure.

Die Adipinsäure krystallisirt in körnigen Massen, löst sich in heissem Wasser und schmilzt bei 130°. Die Lipinsäure krystallisirt in Blättchen, löst sich schon in

kaltem Wasser, und schmilzt bei 145⁰. Sie fällt Baryt- und Kalksalze krystallinisch, während Adipinsäure diese Salze nicht fällt.

Durch trockene Destillation der Glyceryloxydverbindungen und ebenso des Glycerins allein erhält man das schon angeführte charakteristische Produkt Acrolein (oder Acrol). $C^6H^8O^6$ Glycerin $= C^6H^4O^2$ (Acrolein) $+ {}_4HO$. In grösster Menge wird es durch Destillation von Glycerin mit glasiger Phosphorsäure bereitet. Es ist eine farblose Flüssigkeit von unerträglich stechendem und zu Thränen reizendem Geruch, so dass bei längerer Einwirkung desselben sehr leicht Augenentzündungen entstehen. Sein Geschmack ist brennend, sein Siedpunkt bei 52^0. Es ist leichter als Wasser, in diesem löslich. Für sich ganz neutral, wird es beim Stehen an der Luft bald sauer, indem es durch Sauerstoffaufnahme in die Acrylsäure (oder Acronsäure) übergeht

Acrolein ist $C^6H^4O^2$.

Acrylsäure $C^6H^3O^3 + HO$.

Zuweilen setzt sich aus wasserhaltendem Acrolein eine farblose unkrystallinische Masse ab, das Dysacryl; sie besteht aus $C^{10}H^7O^4$ und widersteht allen Lösungsmitteln; im Wasser findet sich Acrylsäure, Essig- und Ameisensäure.

Redtenbacher betrachtet C^6H^3 als ein organisches Radikal, Acryl; das Acrolein ist dann dessen Oxydhydrat $C^6H^3O + HO$, und die Acrylsäure, das Hydrat seines dritten Oxyds. Das wichtigste Salz der Acrylsäure, die in ihren Eigenschaften der Essigsäure am nächsten steht, ist ihre Silberoxydverbindung, welche in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, sich am Licht schwärzt und bei 100^0 zersetzt wird. Dadurch unterscheidet sie sich von der Essigsäure, deren Silbersalz bei 100^0 unverändert bleibt, sowie von der Ameisensäure, die das Silberoxyd schon in ganz mässiger Wärme reducirt.

Aus vielen Säuren der Reihe $C^n\ H^n\ O^4$ entstehen bei der trockenen Destillation einiger ihrer Salze Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^n\ H^n$ neben anderen Produkten (namentlich den nachher zu erwähnenden Acetonen).

Das Aethal liefert durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure ein farbloses Oel, das Cetên, das aus $C^{32}H^{32}$ besteht, also dem ölbildenden Gase isomer ist. Wir werden aus den Alkoholen später durch Wasserentziehung ganz ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehen sehen, so dass auch durch diese Analogie der Name Aethal gerechtfertigt scheint, indem er gerade die Beziehung zu Aether und Alkohol andeuten soll. — Durch Erhitzen von Aethal mit kaustischem Kali wird unter Wasserstoffentwicklung Aethalsäure erzeugt, also dieselbe Säure, in deren Verbindung es (abgesehen von seinem Wassergehalt) im Walrath auftritt. Das Cerotin gibt bei der trockenen Destillation den krystallinischen Kohlenwasserstoff Ceroten $C^{54}H^{54}$, welcher bei 57^0 schmilzt; das Melissin den Kohlenwasserstoff $C^{60}H^{60}$ Melen, welcher bei 56^0 schmilzt. Durch Erhitzen mit Kalihydrat wird sowohl aus Cerotin wie Melissin H entwickelt, und die ihnen entsprechende fette Säure gebildet.

Acetone.

Die Verbindungen der Säuren von der allgemeinen Formel $(C^n\ H^n + O^4)$ mit Alkalien oder alkalischen Erden geben in den meisten Fällen bei ihrer trockenen Destillation unter Austritt von 1 At. CO^2 Körper,

welche den rückständigen Kohlenstoff, den ganzen H und $^1/_3$ des O der zersetzten wasserfreien Säure enthalten.

$$C^n H^n O^4 = \begin{matrix} C^{n-1} H^{n-1} O \\ HO \\ CO^2 \end{matrix}$$

Man hat diese Körper im Allgemeinen Acetone (auch Ketone) genannt, weil die essigsauren Alkalien zuerst auf diese Weise untersucht wurden. Man kennt jetzt von sehr vielen der angegebenen Säuren derartige Zersetzungsprodukte; sie sind theils fest, theils flüssig, und werden durch die Endsylbe —on bezeichnet, die man dem Namen derjenigen Säure, aus welcher sie entstanden sind, anhängt. So sind Margaron, Caprylon Beispiele von festen, Butyron, Aceton, Valeron Beispiele von flüssigen Substanzen dieser Art. Uebrigens geben auch Fettsäuren, die nicht in jene allgemeine Reihe gehören, analoge Zersetzungsprodukte, so das Stearon, Oleon u. A. Sie sind alle farblos, brennbar, leichter als Wasser, unzersetzt verflüchtigbar, neutral, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Durch Oxydation (z. B. durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat) können sie in Säuren übergeführt werden; sie lassen sich daher als Reduktionsprodukte ansehen, die durch Oxydation in die ursprünglichen Säuren wieder übergehen (Chancel). Nach dieser Ansicht werden sie als gepaarte Verbindungen betrachtet, bestehend aus 1 At. Aldehyd derselben Säure, d. h. (das Säurehydrat minus 2 O), und 1 At. eines Kohlenwasserstoffs, der 2 C und 2 H weniger enthält als die ursprüngliche Säure (also der unmittelbar vorhergehenden Säure in der Reihe $C^n H^n O^4$ entspricht); hienach müssten die Atome der Acetone verdoppelt werden.

Folgendes Schema mag eine Vorstellung dieser interessanten Vermuthung von Chancel über die Acetone bilden lassen:

Valeron $C^{18}H^{18}O^2$ = Baldriansäure $C^{10}H^{10}O^4$ + dem Kohlenwasserstoff C^8H^8.

$$\begin{array}{lr} & -\ O^2 \\ \hline \text{Baldrianaldehyd} & C^{10}H^{10}O^2 \\ \text{Kohlenwasserstoff} & C^8\ H^8 \\ \hline \text{Valeron}\ \ .\ . & C^{18}H^{18}O^2. \end{array}$$

Butyron ist so $C^{14}H^{14}O^2 = C^8H^8O^2 + C^6H^6$

Margaron . $C^{66}H^{66}O^2 = C^{34}H^{34}O^2 + C^{32}H^{32}$.

Auch andere, nicht fette und nicht aus $C^n H^n + O^4$ bestehende Säuren liefern übrigens bei der trockenen Destillation ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden ähnliche Körper, so die Benzoësäure das Benzon.

Die Produkte der trockenen Destillation der nicht flüchtigen Fettsäuren (so Oel- und Talgsäure), wie vieler Glyceride enthalten Kohlenwasserstoffe (z. B. das Oleen oder Caprylen $C^{12}H^{12}$), welche durch Oxydation mit NO^5 oder Chromsäure wieder die ganze Reihe der flüchtigen Fettsäuren (z. B. Metaceton — Buttersäure) liefern (Schneider). Die Brenzoëlsäure (Fettsäure im engsten Sinne) liefert nach Schlieper durch Oxydation merkwürdigerweise Metaweinsäure (siehe diese).

VIII. Familie: Alkohole, Aether und Aldehyde.

Bei dieser wohlerforschten und höchst interessanten Familie stossen wir zum erstenmal auf eine Reihe von organischen Radikalen, von welchen grosse Reihen von Verbindungen, ganz den Verbindungen wirklicher Elemente ent-

sprechend, bekannt sind. Es bildet desshalb auch die Alkoholfamilie (neben der Cyan- und Benzoylgruppe) eine der wichtigsten Stützen für die Theorie von den zusammengesetzten Radikalen, und das Studium dieser Familie hat ganz wesentlich zur Ausbildung unserer theoretischen Ansichten in der organischen Chemie beigetragen.

Die *Radikale* in dieser Familie, die wir *Alkoholradikale* nennen wollen, sind alle binär, aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt.

Bis in die letzten Jahre glaubte man, dass keines der Alkoholradikale für sich darstellbar, also isolirbar sey. In der neuesten Zeit aber sind aus Verbindungen, welche in die Alkoholfamilie gehören, eine Reihe von *Kohlenwasserstoffen abgeschieden* worden, welche genau die Zusammensetzung der bisher bloss supponirten Alkoholradikale besitzen, und da sie auch ihrem Ursprung nach als solche sich darstellen, von den meisten Chemikern wirklich für die ächten Alkoholradikale erklärt werden (z. B. Aethyl, Amyl). Man war überrascht nach der Isolirung dieser Radikale zu finden, dass sich dieselben nicht *direkt* mit O, Cl, S und anderen Elementen verbinden, wie man allerdings mit einigem Rechte im Voraus hätte erwarten können, und einige Chemiker kamen dadurch zu der Vermuthung, es seyen diese vermeintlichen Radikale nur diesen *isomere Kohlenwasserstoffe* von dem Range von Zersetzungsprodukten.

In Wahrheit aber war man zu diesem Ausspruche nicht berechtigt, denn es gibt keinen nöthigenden Grund, warum man die organischen Radikale im freien Zustande sich durchaus mit starken Verwandtschaften ausgerüstet denken sollte. Man vermuthete, dass die Alkoholradikale als starke Basyle dem Kalium ähnlich seyn müssten; vergass aber, dass H und Platin auch zu den Radikalen gehören, und doch im freien Zustande gewöhnlich sich ebenso wenig direkt mit O oder Cl zu verbinden geneigt sind. Am *ähnlichsten* sind nun aber die Alkoholradikale, wie *Kolbe* und *Frankland* in geistreicher Weise gezeigt haben, dem *Wasserstoff*, von welchem sie sich nicht mehr unterscheiden, als eben ihre verwickeltere Natur (Zusammensetzung) mit sich bringt. H wie Methyl besitzen beide unter gewöhnlichen Verhältnissen keine Affinität zum O, I, S. Dass manche andere organische Radikale in ihren Verwandtschaftskräften den Alkalimetallen viel näher kommen (z. B. das Kakodyl), kann keinen Beweis gegen die Radikalennatur der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe abgeben (*Kolbe*).

Die Alkoholradikale besitzen im Wesentlichsten den chemischen Typus des H, nur sind sie weniger electropositiv als dieser. Sie können den H in jeder Verbindung ersetzen, in welcher dieses Element die Rolle eines einfachen Radikals spielt und nicht in einer die Rolle eines zusammengesetzten Radikales spielenden Gruppe enthalten ist. Die Haloidverbindungen der Alkoholradikale sind vielleicht als Wasserstoffsäuren zu betrachten, in welchen der H durch eines dieser Radikale vertreten ist. Die *organischen Säuren* $C^n H^n O^4$, die wir grösstentheils bei den Fettsäuren kennen lernten, lassen sich als *Ameisensäure* ansehen, worin *ein* H-atom in gleicher Weise durch ein *Alkoholradikal ersetzt* ist:

Ameisensäure	$= C^2 H^2 O^4$	Buttersäure	$C^2 H O^4$
Metacetonsäure	$= C^2 H\ O^4$		$(C^6 H^7)$
	$(C^4 H^5)$	Baldriansäure	$C^2 H O^4$
			$(C^8 H^9)$

Wir gewinnen mit dieser Hypothese einen bedeutungsvollen Wink über die innige Beziehung zwischen den Alkoholen und den genannten Säuren ($C^n H^n O^4$).

Wird in dem Ammoniak H durch gleiche Aequivalente von Alkoholradikalen ersetzt, so erhalten wir eine höchst interessante Reihe von organischen Basen, auf welche wir bei diesen ausführlich zurückkommen wollen. — Eigenthümlich ist noch die Fähigkeit der Alkoholradikale, mit H selbst Verbindungen einzugehen; überdiess können sie sich unter gewissen Verhältnissen mit Metallen vereinigen, und stellen in dieser Vereinigung neue, höchst interessante Radikale dar (z. B. Zinkmethyl, Zinkäthyl).

Die ersten Oxyde dieser Radikale, z. B. Aethyl + 1 O, Methyl + 1 O u. A., sind für sich dargestellt, und dann indifferente Körper. Sie existiren aber noch in einer zweiten Modifikation, in welcher sie nicht für sich darstellbar sind, und spielen dann ganz die Rolle einer Basis; so wie sie aus ihren Verbindungen mit Säuren durch andere stärkere Basen ausgetrieben werden, nehmen sie immer Wasser auf (ganz wie wir es bei dem Glyceryloxyd, Cetyloxyd, also bei den Basen der Neutralfette gesehen haben) und verlieren dann völlig ihren Charakter, werden zu den sogenannten Alkoholen. Beide Modifikationen dieser Oxyde heissen Aether, und zwar heisst die isolirt darstellbare Modifikation einfacher Aether; die nur in Verbindung mit Säuren vorkommende, als solche Verbindung: zusammengesetzter Aether der Sauerstoffsäuren.

Die Oxydhydrate jener Radikale, z. B. Aethyl + O + HO, heissen Alkohole. Diese Alkohole sind immer indifferente, theils feste, theils flüssige Körper, und ihre Haupteigenschaft ist die, dass sie unter gewissen Umständen ihr Wasseratom abgeben, und so einen einfachen Aether erzeugen können; dass sie ferner unter abgeänderten, aber den eben angegebenen ähnlichen Verhältnissen ebenfalls Wasser abgeben, dass aber das freigewordene Oxyd sogleich an eine anwesende Säure tritt, und damit eine zusammengesetzte sauerstoffsaure Aetherart bildet.

Die oben angegebenen binären Radikale verbinden sich ausser mit O auch noch mit zahlreichen anderen Elementen, namentlich den Salzbildnern, dem Schwefel, Selen und Tellur; endlich auch mit elektro-negativen zusammengesetzten Radikalen, wie Cyan. Diese Verbindungen sind die sogenannten wasserstoffsauren Aether, welcher Name aber unrichtig ist, da sie weder Wasserstoffsäure noch ein Oxyd ihres Radikals enthalten; wir wollen sie Haloidäther nennen, da denn doch einmal der Sprachgebrauch sie Aether genannt haben will. Beispiel Aethyl plus Chlor, Chloräthyl.

Die binären Radikale der Aether und Alkohole können unter mannigfachen Einflüssen einen Theil ihres Wasserstoffs verlieren, und dann als neue, wasserstoffärmere Radikale auftreten; beträgt dieser Verlust des Alkoholradikals 2 At. H, so heisst das neue einfachere Radikal: Aldehydradikal. Diese Radikale sind als solche nicht isolirt, dagegen existiren hie und da ihnen isomere oder polymere für sich darstellbare Kohlenwasserstoffe. Es können diese Aldehydradikale nicht mehr in die Alkoholradikale künstlich übergeführt werden.

Die Oxyde der Aldehydradikale sind noch nicht oder nur sehr unvollständig bekannt. Dagegen hat die neuere Chemie die Oxydhydrate von mehreren solchen Radikalen dargestellt, die man Aldehyde (im engeren Sinn)

genannt hat. Vgl. S. 202. Sie lassen sich, wie aus dem Angegebenen leicht ersichtlich ist, als Alkohole betrachten, denen Wasserstoff aus dem Radikal genommen ist, daher der von Liebig gegebene Name Aldehyd = Alkohol dehydrogenatus.

Jedem ächten Aldehydradikal entspricht ausser dem Hydrat seines ersten Oxyds, eben dem Aldehyd, noch das Hydrat eines höheren Oxyds, nämlich eines dritten Oxyds; und dieses Hydrat ist eine eigenthümliche Säure von der uns schon bekannten Formel $C^n H^n O^4$ oder $C^n H^{n-1} O^3 + HO$. Wir sehen hierin recht augenscheinlich den nahen Zusammenhang der Alkohole mit den Seite 146 ausführlich besprochenen Säuren. Jene Säure ist immer als das Hydrat des dritten Oxyds vom Aldehydradikal anzusehen. In seltenen Fällen ist auch das Hydrat des zweiten Oxyds, wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit, aufgefunden. Aldehyde im weiteren Sinn heissen Oxydhydrate von Kohlenwasserstoffen, aus denen ebenfalls durch Aufnahme von 2 At. O eigenthümliche Säuren entstehen, die aber noch in keine Beziehung zu irgend einem Alkohol gebracht werden konnten, vielleicht darf man sagen, deren Alkohol noch nicht aufgefunden worden ist. Auch von ihnen haben wir schon bei der Beschreibung der fetten Säuren mehrmals gelegentlich Erwähnung gethan (z. B. S. 151 und 152).

Allgemeines Schema für diese Familie:

I. $C^n H^x$ ursprüngliches binäres Alkoholradikal.
$C^n H^x O$ dessen erstes Oxyd, oder einfacher Aether.
$C^n H^x O + \bar{S}$ ($\bar{S}$ = irgend einer Sauerstoffsäure) zusammengesetzter sauerstoffsaurer Aether.
$C^n H^x O + HO$ Alkohol.
$C^n H^x + X$ (X soll irgend ein Haloid seyn) Haloidäther.
$C^n H^x - H^2$ Aldehydradikal.
$(C^n H^x - H^2) + O + HO$ Oxydhydrat des Aldehydradikals oder Aldehyd.
$(C^n H^x - H^2) + O^3 + HO$ drittes Oxyd des Aldehydradikals, im Hydratzustand; Säure $C^n H^n O^4$.
$C^n H^x + H$ = Wasserstoffverbindung des Alkoholradikals.

II. $C^n H^{x-z}$ substituirtes Alkoholradikal.
E^z (E soll irgend eine substituirende Substanz seyn).

III. $C^n H^x + M$ (M = Metall) complicirtes Alkoholradikal (metallhaltig).

IV. $C^n H^x + NH^2$ . . Alkoholamidbase.
$^2C^n H^x + NH$ . . Alkoholimidbase.
$^3C^n H^x + N$ . . Alkoholnitrilbase.
} Alkoholbasen.

V. $C^n H^{x-1}$ vereinfachtes (subtrahirtes) Alkoholradikal, das selbst wieder nach Radikalenart Verbindungen eingeht.

Wir werden im Folgenden den Gang einschlagen, dass wir von jedem Alkohol zuerst die unter Nr. I. bezeichneten Verbindungen des ursprünglichen Radikals und dieses selbst, dann die Materien, welche durch Substitution daraus entstehen (Verbindungen des abgeleiteten Radikals II.) und zuletzt die des complicirten Radikals III. betrachten. Die Abtheilung IV. dagegen werden wir erst bei den organischen Basen und Amiden besprechen und von Abtheilung V. gelegenheitlich an den geeigneten Stellen das Nöthige beibringen.

Jedem Alkohol entspricht nach Vorstehendem ein besonderer Aether, ein eigenthümliches Aldehyd und eine bestimmte Säure, und hierin sind die wichtigsten Erkennungszeichen der Alkohole zu

suchen. Sonst sind ihre Eigenschaften sehr mannigfacher Art, so dass sich kaum etwas Allgemeines darüber anführen lässt. Man ersieht schon aus dem gegebenen Schema, dass die Zahl der Zersetzungs- oder Ableitungsprodukte aus dem Alkohol eine sehr grosse seyn muss. und dieses ist denn auch in Wirklichkeit der Fall; wir werden bei der Detailbetrachtung noch klarer ersehen, dass eine Menge von Unter- und Nebenfällen möglich und wirklich sind, durch welche in der That die Familie der Alkohole und ihrer Derivate zu einer der umfangreichsten in der organischen Chemie geworden ist. Mit der Entdeckung jedes neuen Alkohols ist daher eine äusserst zahlreiche neue Reihe von Körpern erschlossen, und man kann, wenn auch nur ein Glied in dieser Reihe aufgefunden ist, beinahe mit Bestimmtheit die Existenz und Constitution von einer Menge mit ihm in Beziehung stehender Materien voraussagen. Einen ausserordentlichen Zuwachs an Substanzen haben die Reihen der Alkoholkörper durch Um- und Zersetzungsprocesse gewonnen, die man mit denselben vorgenommen hat, namentlich durch die Anwendung der Lehre von der Substitution auf dieselben.

Während die Alkoholradikale durch ihre Säuren und durch die hydratischen Fettbasen, welche selbst zum Theil ächte Alkohole sind, mit den Fetten in nächster Verwandtschaft stehen, auch die verseifbaren Neutralfette den sauerstoffsauren Aethern sehr analog sind, zeigen sie besonders in gewissen Substitutions- und Zersetzungsprodukten zu einer Reihe anderer Kohlenwasserstoffe und deren Zersetzungsprodukten die innigste Beziehung; ausserdem stehen sie mit den Nitrilen, mit einer Anzahl von Alkaloiden, mit den Kohlenhydraten (genetisch), mit gewissen Harnstoffen u. A. in einem gewissen, oft sehr engen Verband.

Erste Reihe: Aethylalkohol und dessen Ableitungen.

Allgemeines Schema für das ursprüngliche Radikal:

Aethylalkoholradikal: Aethyl C^4H^5.
Dessen Oxyd: gemeiner Aethyläther C^4H^5O.
Dessen Oxydhydrat: gewöhnlicher Alkohol $C^4H^5O + HO$.
Dessen Haloidäther: sogen. wasserstoffsaurer Aethyläther $C^4H^5 + X$ ($X =$ ein einfaches oder zusammengesetztes elektronegatives Radikal, z. B. Chlor, Cyan).
Dessen sauerstoffsaurer Aether: $C^4H^5O + \bar{S}$ ($\bar{S} =$ Sauerstoffsäure).
Dessen Aldehydradikal (Acetyl) C^4H^3.
Dessen Aldehyd (oder Oxydhydrat des Aldehydradikals) $C^4H^3O + HO$.
Dessen Säure (oder Hydrat des 3. Aldehydradikals) $C^4H^3O^3 + HO$.
Endlich Aethyl — 1 H (Elayl) C^4H^4.

a. Das Radikal-Aethyl C^4H^5.

Es wurde von Frankland aus dem Jodäthyl durch Erhitzen (bis 150^0 in zugeschmolzenen Röhren) mit Zink isolirt: $C^4H^5I + Zn = C^4H^5 + IZn.$ [1]) Im reinen Zustande ist es ein farb- und geruchloses Gas, welches mit stark leuchtender weisser Flamme brennt; von 2,0 spec. Gew. Bei —18^0 wird es noch nicht flüssig, dagegen durch Kälte und Druck zu einem farblosen, leicht beweglichen

[1]) Wir werden auf diese Darstellung, wobei durch einen sekundären Zersetzungsprocess noch 2 Nebenprodukte (Methyl und Elayl) entstehen) S. 198 noch einmal ausführlich zurückkommen.

Fluidum verdichtet. In Wasser ist das Gas unlöslich, in Alkohol leicht löslich; Schwefelsäure, Salpetersäure und Chromsäure verbinden sich nicht damit und verändern es nicht. Cl wirkt im Dunkeln nicht darauf, gibt aber im Licht damit eine flüssige farblose Verbindung. Wird Jodäthyl bei Gegenwart von HO durch Zink zersetzt, so entwickelt sich kein Aethyl, sondern Methyl, das Radikal des 2ten (Holzgeist-) Alkohols.

Sein Oxyd wollen wir erst nach seinem Oxydhydrate betrachten, aus Gründen, die im Verlaufe von selbst einleuchten werden.

b. Aethyloxydhydrat (Aethylalkohol).

Dieser ist die allbekannte, im gewöhnlichen Leben Alkohol genannte Substanz, von der die ganze Familie den Namen „Alkohole" erhalten hat, und deren Zersetzungsweisen den Typus für die ganze Familie abgeben, so dass darnach bei der Kenntniss von der Zusammensetzung des jeweiligen Alkoholradikals, die Zusammensetzung der entsprechenden Umsetzungsprodukte im Voraus geahnt werden kann.

Der gemeine Alkohol hat im gewöhnlichen Leben je nach seinem Bildungsmateriale und nach gewissen in die Sinne fallenden Beimengungen (Fuselölen, Wasser und sofort) sehr verschiedene Namen erhalten, wie Kartoffelbranntwein, Getreidebranntwein, Spiritus, Rum, Arrak, obgleich in allen diesen Flüssigkeiten immer nur ein und derselbe Alkohol, nämlich Aethylalkohol vorhanden ist.

Die einzige bis jetzt sicher bekannte Quelle dieses Alkohols ist die geistige Gährung des Trauben- und Fruchtzuckers; alle anderen Materialien, so die übrigen Zuckerarten und das Stärkmehl, liefern nur in soferne Aethylalkohol, als sie in die genannten beiden Zuckerarten übergeführt werden können. Doch gibt Deville an, durch Destillation gewisser Balsame Benzoë-Aether (?) dargestellt zu haben, und Laurent will mit Gerhardt aus Brucin (durch Salpetersäure) salpetrigsauren Aether erhalten haben; da aus diesen Aethern Alkohol gewonnen werden könnte, so wäre dieses eine weitere mögliche Quelle seiner Bildung; beide Angaben sind übrigens bestritten, die letztere ist besonders durch Liebig widersprochen. Einige sonstige Ableitungen des Aethylalkohols, aus welchen man bis jetzt aber den Alkohol nicht zu regeneriren vermag, können übrigens entschieden aus anderen Materialien, als dem letzteren (und also mittelbar aus Trauben- und Fruchtzucker), gewonnen werden, wie namentlich bei der Essigsäure gezeigt werden soll.

Bei der geistigen Gährung zerfällt der Zucker geradezu in Alkohol und Kohlensäure. Der Traubenzucker ist nämlich (abgesehen von seinem Krystallwasser) $C^{12}H^{12}O^{12}$ und dieses ist $= 2\ (C^4H^5O + HO)$ und C^4O^8, d. h. = 2 At. Alkohol und 4 At. Kohlensäure. Der Rohrzucker nimmt bei der geistigen Gährung Wasser auf, bei dem Milchzucker, welcher diese Gährung am schwersten eingeht, ist bloss eine Umsetzung seiner Bestandtheile nöthig.

Die geistige Gährung erfolgt immer nur bei Gegenwart von Zucker, Wasser und einem Gährungserreger; ausserdem glaubte man bisher nach Gay Lussac's Versuchen an Weinbeeren, dass zur ersten Einleitung dieser Gährung Sauerstoff nothwendig sey; Helmholtz, sowie Döpping und Struve fanden aber später, dass auch in reinem Wasserstoffgas und bei völligem Abschlusse der Luft die weingeistige Gährung beginnen könne. Doch konnten in

diesen Versuchen keine Hefenzellen bemerkt werden; das Ferment für die geistige Gährung braucht darnach nicht nothwendig organisirte Form zu besitzen. Die zur weingeistigen Gährung passendste Temperatur ist eine mittlere, bei höherer (30°) bildet sich leicht Milchsäure und Schleim. Grosse Concentration der Flüssigkeit beschränkt oder verhindert die Gährung; am günstigsten für sie ist ein Verhältniss von 1 Theil Zucker auf 4 Theilen Wasser. Das beste Ferment für die weingeistige Gährung sind die niederen (Zellen-)Pflanzen, die man Hefenzellen genannt hat, und die sich fast ganz allgemein bei der geistigen Gährung erzeugen. Werden sie einer wässerigen Zuckerlösung zugesetzt, so vermehren sie sich darin in dem Falle, dass jene Auflösung Proteïnstoffe enthält. Eine kleine Menge von Hefe genügt, eine grosse Quantität von Zucker in Kohlensäure und Weingeist zu zerfällen; nach Thénard bedürfen 100 Theile krystallisirten gewöhnlichen Zuckers nur 1,5 Theile trockener Hefe zur vollständigen Zersetzung; doch ist die Wirkung des Ferments keine unendliche, sondern sie endigt, trotzdem dass noch unzersetzter Zucker da ist, an einer gewissen Periode (nämlich da wo die Hefe selbst sich ganz zersetzt hat), wenn nicht zugleich Proteïnstoff vorhanden ist, zur Neubildung (Vervielfältigung) der Hefe. Die Hefe, welche zur Gährung gedient hat, ist stickstoffärmer geworden, es verschwindet also bei diesem Vorgange vorzugsweise ihr N-reicher Inhalt. Die natürlichen Pflanzensäfte, welche neben Pflanzeneiweiss Zucker enthalten, erzeugen unter günstigen Umständen von selbst Hefenzellen, die, wie S. 113 angegeben wurde, aus einer stickstofffreien Hülle und einem Proteïninhalt bestehen. Uebrigens ist nach Döpping und Struve die geistige Gährung nicht unbedingt an die Gegenwart von Hefenzellen gebunden, und man weiss schon lange, dass verschiedene sich umsetzende Substanzen (wie faulendes Fleisch, fauler Leim u. A.) den Zucker in Gährung bringen können. Ueber den Ursprung der Hefenzellen ist nichts Sicheres ermittelt. Durch Berührung mit Papier, Stroh, Kohlenpulver und sonstigen porösen Stoffen können Zuckerlösungen (ohne alle Hefe) in eine Gährung versetzt werden (Brendecke), aber es bildet sich dabei kein Alkohol, sondern Buttersäure (Döpping und Struve). Ist einmal eine grössere Menge von Weingeist in einer gährenden Flüssigkeit entstanden, so kann diese selbst dazu dienen, die vollständige Zersetzung alles Zuckers zu verhindern, da stärkerer Weingeist selbst ein gährungswidriges Mittel ist (so erhält sich in starken süssen Weinen oft eine beträchtliche Menge Zucker unzersetzt). Die Mittel, die geistige Gährung zu unterdrücken, sind die schon aus dem allgemeinen Theil als gährungswidrige bekannte Agentien. Einiges technische Detail über die geistige Gährung, namentlich auch über die Ober- und Unter-gährung wird unten, bei der Besprechung des Weins und Biers nachfolgen.

Aus der gegohrenen Flüssigkeit wird durch Destillation ein wässeriger Alkohol dargestellt. Da der Weingeist bei bedeutend niedrerer Temperatur als das Wasser siedet, so geht im anfänglichen Destillat eine alkoholreichere Flüssigkeit über, die, je höher die Wärme steigt, um so wässeriger wird. Eine Mischung von 92 Theilen Alkohol und 8 Theilen Wasser siedet bei 61° R., während eine Mischung von 1 Theil Alkohol und 99 Theile Wasser erst bei 79° R. in's Kochen geräth. Durch noch so oft wiederholte, und bei noch so geringer Erhitzung durchgeführte Destillation lässt sich aber der Weingeist nicht absolut, d. h. nicht völlig wasserfrei, gewinnen, weil (nach einem allgemeinen physikalischen Gesetze) in dem Alkoholdampf immer auch etwas Wasser ver-

dunstet; er enthält daher bei dieser Reinigung durch Rectification immer noch 8—10% Wasser. (Ueber Branntweinbrennerei siehe weiter unten). Ausserdem aber sind ihm, so wie er im Grossen bereitet wird, immer gewisse flüchtige Stoffe beigemengt, die ebenfalls trotz ihres meist weit höheren Siedpunktes im Alkoholdampf mit übergehen, und die wahrscheinlich durch eine Art von Nebengährung, die mit der geistigen zugleich vor sich geht, entstanden sind. Man hat diese nach ihrer Natur sehr verschiedenen Nebenprodukte Fuselöle genannt (s. den Branntwein); ihre Entfernung aus dem Weingeist gelingt am besten durch Digestion mit gut ausgeglühter Holzkohle, welche diese Riechstoffe fixirt, und von welcher Weingeist abdestillirt werden kann. — Zur vollständigen Entwässerung des letzteren wählt man am zweckmässigsten grobgepulvertes, geschmolzenes Chlorcalcium, welches eine grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzt und damit Verbindungen eingeht, die ihr Wasser bei 78° C. noch nicht abgeben. Auch mehrmalige Destillation des starken Weingeists über gut gebrannten Kalk entzieht demselben das Wasser. Er ist absolut wasserfrei, wenn er entwässerten Kupfervitriol völlig weiss lässt; die kleinste Einmengung von Wasser lässt denselben sich bläulich (Krystallwasser) färben. Wird wässriger Alkohol in einer Thierblasse längere Zeit aufbewahrt, so entweicht aus ihm fast nur Wasser, so dass darin sein Alkoholgehalt bis auf 97% gebracht werden kann.

Der völlig reine Aethylalkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, brennendem Geschmack und 0,792 spec. Gewicht. Die grösste künstlich erreichbare Kälte hat ihn noch nicht zum Erstarren bringen können; durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether nimmt er eine dickflüssige Consistenz an. Er siedet bei 78° C. Mit Schnee gemengt, erzeugt er grosse Kälte. Zum Wasser hat er eine sehr grosse Verwandtschaft, und nimmt durch Beimischung des ersteren an specifischem Gewicht zu, während sich gleichzeitig sein Siedpunkt erhöht.

Man hat von diesen beiden physikalischen Veränderungen Anwendung gemacht, den Gehalt des Weingeistes des Handels an absolutem Alkohol auszumitteln; am zweckdienlichsten ist zur schnellen Ermittlung des specifischen Gewichts der Gebrauch der Aräometer, über deren specielle Benützung die Handbücher der Technologie und angewandten Chemie Auskunft geben. Wird das Wasser = 1 gesetzt, so wiegt:

Weingeist von	10%	(Alkohol)	0,988.	Weingeist von	70%	(Alkohol)	0,872.
„ „	20%	„	0,974.	„ „	80%	„	0,842.
„ „	30%	„	0,958.	„ „	90%	„	0,822.
„ „	40%	„	0,939.	„ „	95%	„	0,809.
„ „	50%	„	0,917.	„ „	100%	„	0,792.
„ „	60%	„	0,896.				

Der absolute Alkohol wirkt innerlich genommen sehr giftig; in kleinen Gaben oder mit vielem Wasser vermischt, heftig berauschend. Es ist nicht ganz entschieden, ob er in's Blut aufgenommen immer zuerst in Essigsäure übergeht, ehe er darin ganz verbrennt; nach Bouchardat und Sandras geschieht dieses in einigen Fällen. Aus dem Blute lässt er sich gewöhnlich nicht mehr darstellen, sondern verschwindet schnell und vollständig darin. Nach Liebig ist er in verdünnter Form als ein sehr energisches Respirationsmittel anzusehen, daher in nördlichen Gegenden trotz aller Mässigkeitsvereine der Alkoholgenuss für den gemeinen, armen Mann fast unentbehrlich erscheint. Auffallend ist die grosse Neigung zur Fettsucht bei habituellen Branntweintrinkern, aber ganz im Einklang mit der eben genannten Theorie. Die räthselhaften Fälle von sogenannter Selbstverbrennung, welche hauptsächlich vorgekommen seyn sollten, wenn

sich Branntweinsäufer einer Flamme näherten, sind jedenfalls nur mit grösster Kritik aufzunehmen; ja es ist durch die berühmte Liebig'sche Untersuchung dieser Frage (im Görlitz'schen Processe) die Möglichkeit solcher Fälle überhaupt wegen der schnellen Entfernung des Alkohols aus dem Organismus, und wegen des so sehr bedeutenden Wassergehaltes der Theile des letzteren höchst zweifelhaft geworden.

Der Alkohol ist leicht entzündlich, und brennt ohne Docht mit blauer Flamme. Verbrennt er bei unvollständigem Luftzutritt, so entstehen Aldehyd, die sogenannte Lampensäure und Essigsäure (s. später). — Er ist durchaus indifferent, und geht vielleicht keine einzige ächte chemische Verbindung ein. Nach Graham kann er in gewissen Salzen das Krystallwasser ersetzen, Verbindungen, welche Alkoholate genannt wurden; Einbrodt hatte diese Angabe zweifelhaft gemacht, Chodnew dagegen bestätigte sie. Als Auflösungsmittel erfährt er eine bedeutende Anwendung; er löst die reinen Alkalien, ihre Schwefel- und Cyanmetalle, und viele zerfliessliche und andere Salze; den Schwefel, Phosphor; endlich namentlich noch sehr viele sauerstoffärmere organische Körper, wie Harze, ätherische Oele, Fette, überdiess viele Zuckerarten und alle Alkaloide. Mit Wasser und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen. Die sogenannten Hoffmännischen Tropfen sind ein Gemisch von 1 Theil Aether mit 2—3 Theilen Weingeist.

Die alkoholischen Getränke.

Wir haben Seite 88 die Bierbereitung bis zur Anfertigung des Malzauszugs beschrieben, und damals noch des Zusatzes von Hopfen zur Würze Erwähnung gethan. Es ist hier nur noch anzufügen, dass das Hopfenbitter, so wie dessen ätherisches Oel, zur Haltbarkeit des Biers sehr viel beitragen. Nach gehöriger Abkühlung nun wird die durch Einkochen klar, dunkler und concentrirt gewordene Würze, welche eine Auflösung von Stärkezucker mit Dextrin, Hopfenarom und -Bitterkeit darstellt, mit Bierhefe in solcher Quantität versetzt, dass der grössere Theil ihres Zuckers in geistige Gährung gelangt. Von der zweckmässigen Leitung dieser Gährung hängt eine gute Qualität des Biers ganz wesentlich ab. Geht die letztere bei etwas höherer Temperatur (12—19⁰) und desshalb stürmisch vor sich, so scheidet sich der grösste Theil der neugebildeten Hefe auf der Oberfläche ab, wohin sie durch heftige Kohlensäureentwicklung gebracht wird, und der ganze Vorgang heisst Obergährung, die neuproducirte Hefe, die aus den Kohlenhydraten und Proteïnstoffen der Würze erzeugt wird, Oberhefe. Die viel langsamere Untergährung, bei welcher aber eine gründlichere Abscheidung der stickstoffhaltigen Materien und daher meist auch ein haltbareres Bier erzielt wird, geht bei etwa 5—10⁰ C. vor sich, und taugt besonders für leichtere Biere. (Oberhefe bei 7⁰ mit Bierwürze gemengt, geht zum grössten Theil in Unterhefe über; dagegen wird aus letzterer bei wärmerer Temperatur keine Oberhefe). Scheiden sich keine grösseren Hefenmassen mehr ab, so wird die gegohrene Flüssigkeit abgezapft und in ausgepichten Fässern in kühlen Kellern der Nachgährung überlassen. Bei je geringerer Wärme sich die erste Gährung vollendet hatte, um so haltbarer ist das Bier, um so weniger Neigung ist vorhanden zur Bildung von Essig- oder Milchsäure. Daher die Güte des Winterbiers. Bei gelinder Temperatur während des Bierbrauens ist aus demselben Grunde ein Zusatz von Eis zu der Bierwürze oft von bedeutendem Nutzen. Ein wichtiges

Nebenprodukt der Bierbrauerei ist die Bierhefe (s. S. 113), welche für Bäckerei, Branntweinbrennerei etc. vom grössten Werthe ist; ein Theil des Hopfenbitters bleibt immer in der Hefe.

Die Zusammensetzung der Biere ist in verschiedenen Ländern, je nach dem angewandten Mengenverhältnisse der Bestandtheile und der Zubereitung, eine sehr verschiedene. Alle Biere enthalten Wasser, Alkohol, Kohlensäure, und das sogenannte Bierextrakt; dieses besteht aus Dextrin, Stärkezucker, Hopfenbestandtheilen, Farbstoff, einem Rückstande von Proteïnstoffen und endlich Salzen. In 100 Theilen eines guten Münchner Biers fand Fuchs:

3,20	Alkohol.
0,15	Kohlensäure.
5,90	Extract.
90,75	Wasser.

Die starken englischen Biere (Porter und Ale) enthalten 4—7% Alkohol, Münchner Bock- und Salvatorbier etwa 4%, die leichten deutschen Biere 2—3% Alkohol. Mit CO^2 sind sie nie vollständig gesättigt. Die Menge des sogenannten Bierextracts variirt zwischen 4 und 15%; die Quantität des Wassers zwischen 78 und 91%. Jedes gute Bier muss Kohlensäure gelöst enthalten, indem es sich fortwährend in Nachgährnng befinden muss, wenn es den erfrischenden Geschmack haben soll. — Der verschiedene Geschmack der Biere beruht nun theils auf Differenzen in der Menge der Bestandtheile, theils auf der Art der Trocknung des Malzes, endlich auf gewissen Beimengungen. Von Abänderungen im Verfahren der Brauerei hängt sehr viel dabei ab.

Der Gehalt an Alkohol wird dadurch bestimmt, dass man von einer gewogenen Menge Biers etwa den vierten Theil abdestillirt, das absolute und specifische Gewicht des Destillats, und daraus (besonders nach den Tabellen von Tralles) die Menge des in letzterem befindlichen Alkohols ermittelt. Die Quantität der festen Bestandtheile findet man durch Abdampfen einer gewogenen Bierportion mit abgewogenem Sande, der das Austrocknen auf dem Wasserbade sehr erleichtert; man kann sie aber auch dadurch ermitteln, dass man den von der vorhin geschilderten Weingeistbestimmung her verbliebenen Retortenrückstand durch Zusatz von destillirtem Wasser auf sein anfängliches Volumen bringt, und nun das specifische Gewicht desselben nimmt. Nach Balling entsprechen dann:

1,016 spec. Gew.	=	4% fester Bestandtheile.
1,028 „ „	=	7% „ „
1,040 „ „	=	10% „ „
1,053 „ „	=	13% „ „
1,074 „ „	=	18% „ „

Die Ausmittlung der übrigen normalen Bierbestandtheile hat selten praktische Wichtigkeit, um so mehr aber die Erkennung gewisser absichtlichen Verfälschungen, die beim Bier gar nicht so selten vorkommen. Die wichtigsten dieser betrügerischen Zusätze sind narkotische Gifte, wie Belladonna, Opium, Kokkelskörner, Bilsenkraut, Strychnin, theils um an Hopfen zu ersparen, theils um das Bier stärker, berauschender zu machen. Leider ist der chemische Nachweis solcher Pflanzengifte bis jetzt ausserordentlich schwierig; für diejenigen der genannten Gifte, welche Alkaloide enthalten, könnte derselben noch am ehesten nach den später zu schildernden Eigenschaften dieser Materien versucht werden. Für das Strychnin, das man als eine der bittersten Substanzen dem Biere zuweilen zugesetzt gefunden hat, wurde Filtriren durch gut ausgeglühte thierische Kohle anempfohlen, wobei alles Hopfenbitter verschwindet (ebenso das von China,

Aloë u. s. w.), während das giftige Bitter der Brechnüsse noch im Filtrat erkennbar ist. Doch fand Warrington, dass Aufgüsse von Strychnin, Morphium und Chinin bei Digestion mit thierischer Kohle in der Wärme alle Bitterkeit verloren. Sehr werthvoll für die Ausmittlung von Pflanzengiften im Biere ist das Abdampfen desselben und die Prüfung des Rückstandes rücksichtlich seiner giftigen Eigenschaften an Thieren, wo Strychnin Starrkrampf, Belladonna Erweiterung der Pupillen und andere in die Augen fallende Symptome hervorrufen. Hie und da wird sauer gewordenes Bier mit Alkalien oder alkalischen Erden versetzt, um die Säure wegzunehmen; Abdampfen, Einäschern und Wägen der Asche, die in solchen Fallen in viel grösserer Menge vorhanden seyn muss, gibt hier den sichersten Aufschluss, wenn nicht schon der Geschmack solche Künsteleien verräth.

Wein. Man wählt zu dessen Bereitung die Trauben im Zustande der völligen Reife, weil sie dann am zuckerreichsten sind. Der aus ihnen durch Zerquetschen der Beeren und Pressen erhaltene Saft (Weinmost) enthält Trauben- und Fruchtzucker, Schleim, Proteïnstoffe, Salz etc. Sein höchster Zuckergehalt soll etwa 30% betragen. Ist er sehr zuckerarm, so hat man neuerer Zeit vorgeschlagen, Stärkezucker beizufügen, und es hat sich desshalb die Frage erhoben, ob ein solcher Zuckerzusatz eine Weinverfälschung sey. Vom chemischen Standpunct aus wird die Antwort hierauf verneinend ausfallen, wenn der Zucker vor oder während der Hauptgährung zugesetzt wird. Anders verhält es sich mit dem Zuckerzusatz zu gegohrenem Wein, wo er nicht mehr in Gährung übergeht, dagegen der Gesundheit nicht so zuträglich scheint und den Wein zum Verderben geneigt macht.

Die Gährung des Weinmostes leitet sich von selbst ein durch Umänderung des Pflanzeneiweisses. Ihr erster stürmischer Beginn geht in grossen Bottichen vor sich, welche man entweder möglichst vor dem Luftzutritt schützt, oder aber nach Liebig's Vorschlag bei niederer Temperatur offen stehen lassen soll, weil so die Verwandlung der Proteïnkörper in Hefe und also deren Abscheidung am vollständigsten statt finde. Der letztere Vorschlag ist noch zu neu, die Stimmen für und wider sind zu getheilt, als dass ein ganz entscheidendes Urtheil über denselben zu geben wäre. Er hat die Analogie der Untergährung des Bieres in mehreren Beziehungen für sich, ist aber jedenfalls durch die oft ziemlich warme Temperatur des Spätherbstes grossen Einschränkungen unterworfen.

Zur Gewinnung rother Weine muss der Most mit den blauen Hülsen zusammengähren. Es ist nämlich auch der Saft der blauen Trauben farblos, aber bei seiner Gährung löst der entstehende Weingeist den blauen Farbstoff aus den Hülsen auf, und durch gleichzeitig immer im Wein vorhandene saure Salze wird derselbe roth gefärbt; dieser Farbstoff hat die Natur der Gerbstoffkörper, daher die rothen Weine adstringirend schmecken und wirken. — Nach dieser ersten (Kufen-) Gährung wird der neue Wein, der jetzt keine so starke Gasentwicklung mehr zeigt und daher sich abzuklären beginnt, von der Hefe (und relative den Hüllen der Beeren) getrennt und in Fässer gebracht. In diesen geht die Gährung noch längere Zeit aber langsamer fort, daher anfangs ein Abzugskanal für die CO^2 vorhanden seyn muss (Nachgährung).

Nach einigen Monaten wird der gegohrene Wein abgestochen, indem man die klar gewordene Flüssigkeit von dem aus Hefe und Weinstein bestehenden Bodensatze abzieht. Der Weinstein setzt sich aus dem Weine gleichzeitig mit dessen Gährung allmälig desshalb ab, weil sich mit der Zunahme an Weingeist die Lösungskraft der Flüssigkeit für jenes Salz vermindert. Der abgelassene Wein kommt in geschwefelte Fässer, deren schweflichte Säure durch Sauerstoffverschluckung der Essigbildung

(durch Oxydation des Weingeistes) entgegenwirkt. Zuweilen tritt noch im Frühjahr und Sommer eine Fortsetzung der Nachgährung im Weine auf, wobei noch etwas Kohlensäureentwicklung und Hefenabsatz stattfindet. Gewöhnlich aber sieht man von dieser Zeit an die geistige Gährung und damit also die fernere Vermehrung des Weingehaltes als beendigt an. Jetzt scheinen die organischen Säuren des Weins mit einem Theil von dessen Alkohol eigenthümliche Produkte (wahrscheinlich vorzugsweise Aetherarten) zu erzeugen, welche dem Wein vorzüglich seine sog. Blume (Bouquet) ertheilen. Aber auch Farben- und noch andere Veränderungen gehen beim Lagern des Weins vor sich, daher fast farblose junge Weine allmählig gelb werden. Haltbar bleibt der Wein nur, wenn er von der Luft möglichst abgeschlossen wird (in Flaschen, oder wenn man die Fässer spundvoll hält).

Die moussirenden Weine (Champagner) werden dadurch bereitet, dass man die bei der späteren Gährung sich entwickelnde Kohlensäure gewaltsam in dem Weine zurückhält. Erst seit etwa 100 Jahren wird in der Champagne moussirender Wein gemacht, und zwar meist nur aus leichteren lieblichen Weinen dieser Provinz, denen man noch eine Zuckerlösung (mousse) beifügt. Neuester Zeit wird solcher moussirender Wein am Rhein und Neckar mit grossem Erfolg nachgeahmt. Die Hauptkunst besteht darin, ohne Verlust an CO^2 die Hefentheilchen etc. aus solchen Weinen wegzuschaffen (durch Schönen und mechanische Manipulationen). Die berauschende Wirkung des Champagners, die so schnell und ohne Magenstörung verfliegt, rührt grösstentheils von der Kohlensäure her. Er enthält kaum 3—4% Alkohol (Fontenelle).

Das Schönen der Weine geschieht hauptsächlich durch Hausenblase; diese wirkt aber nur, wenn Gerbstoff vorhanden ist, wo dann mit letzterem eine unlösliche Verbindung entsteht; dieselbe hüllt die im Wein vertheilten Hefentheilchen ein, reisst sie zu Boden und klärt denselben auf diese Art; fehlt es an Gerbstoff, so kann man z. B. durch etwas Theeaufguss solchen vorher zusetzen.

Die meisten Rheinweine, selbst von den besten Lagen, enthalten eine gewisse Menge freier Weinsteinsäure, von deren Anwesenheit viele ihrer wesentlichsten Eigenschaften abhängen; der Saft aller Trauben enthält saures weinsaures Kali (Weinstein), der Saft der am Rhein wachsenden Risslinge ist damit gesättigt, und lässt es beim Ablagern in Krusten niederfallen; aber bei längerem Lagern lösen sich diese oft wieder auf, indem durch das fortdauernde Auffüllen des verdunstenden Weines immer mehr freie Weinsäure dem Wein mitgetheilt wird (Liebig), die den Weinstein löst. Durch reines neutrales weinsaures Kali kann man die freie Weinsäure wegnehmen, ohne der Qualität des Weins zu schaden; es bildet sich dann daraus Weinstein (saures Salz), der sich jetzt grösstentheils ausscheidet. Das Entsäuern durch kohlensaures Alkali, Kalk u. s. w. verändert die Beschaffenheit des Weins, zum Theil weil das dabei entstehende Salz in dem Weine bleibt, und weil jene Substanzen eine Verbindung in dem Wein zerstören, welche wesentlichen Antheil an dessen Arom hat; ein neutrales Salz, wie das weinsaure Kali, hat auf diese Verbindungen keinen Einfluss (Liebig).

Die chemischen Vorgänge bei der Weinbereitung sind nur im Allgemeinen bekannt und das Bekannte ist im Vorhergehenden etwa angegeben worden. Der allgemeine Weingeruch und Geschmack rührt von Oenanthäther her; dagegen wissen wir noch ausserordentlich wenig über die Natur des lieblichen Aroms (Bouquet) der verschiedenen Weine; am wahrscheinlichsten dürfte es von verschiedenen Aetherarten, so von Essigäther, Buttersäure- und Baldrianäther (z. B. in manchen Bordeauxweinen nach Liebig) abzuleiten seyn.

Der Gehalt der Weine an Alkohol ist sehr verschieden; der Portwein und Madeira enthält 20—23%, der Xeres 20%, Muscat, Roussillon etwa 18%, Malaga 16%, Bordeaux bis 15%, viele Rheinweine 12%, die deutschen Landweine 7—10%

Alkohol. Natürlich haben Jahrgang, Klima, Bereitungsweise, Traubenvarietät und Alter des Weins hierauf sehr grossen Einfluss; namentlich dürfte es kaum ein ähnliches Produkt geben, für dessen Güte eine höchste Sorgfalt in der Fabrikation eine so ausserordentliche Bedeutung hätte. Den so starken Weinen Südeuropa's wird ohnediess fast immer Weingeist zugesetzt, um sie haltbarer und zum Transport tauglicher zu machen. — Die Menge der festen Bestandtheile der Weine ist sehr veränderlich; sie schwankt zwischen 2 und 12%, und je mehr solcher fester besonders extractartiger Stoffe vorhanden sind, um so angenehmer scheint zuweilen der Geschmack (Liebig). Natürlich ist sie übrigens bei jungen Weinen grösser, als wenn sie abgelagert sind. Geiger und später Fresenius erhielten bei ihren Analysen von ausgezeichneten Rheinweinen folgende Ergebnisse (in 100):

	Alkohol	Feste Bestandtheile im Ganzen.	Zucker.	Freie Säure.	Wasser.
Steinberger . .	10,0—10,8	5—10	4—8	0,4	78—84
Markobrunner . .	11	5	4	0,5	83,8
Rüdesheimer . .	12	5			
Liebfrauenmilch .	10,6	2,2			

Das sogenannte Weinextract besteht aus Trauben- und Fruchtzucker, Gummi, Farbstoffen, Salzen (worunter besonders weinsaure), und den Extractivstoffen. — Lamotte hat gefunden, dass man geringe Weine durch Abkühlen bis —6° bedeutend besser, feuriger und stärker machen könne; es scheiden sich dabei Weinstein, färbende und N-haltige Substanzen aus und es gefriert hauptsächlich Wasser (mit etwas eingeschlossenem Weingeist). Der Hauptwerth der von diesen Stoffen befreiten Weine ist der, dass sie nicht mehr nachgähren und in Fässern und Flaschen keinen Absatz mehr bilden. Nach Batillat kommen in den Rothweinen zweierlei rothe Pigmente vor, Rosit und Purprit. Da der erstere, nicht aber der letztere in Weingeist löslich ist, so findet sich der Rosit in grösster Menge in den alten, der Purprit aber in dem Absatz dieser Weine. — Das Verderben der Weine beruht theils auf Essigsäure-, zuweilen auch Milchsäurebildung; dann auf der Schleimgährung, wobei der Wein fadenziehend wird und nicht mehr perlt; dieses Umschlagen wird wahrscheinlich durch Proteïnstoffe veranlasst, die im Wein geblieben sind, sich nicht als Hefe ausgeschieden haben und dann den rückständigen Zucker in eine Art Pflanzenschleim umwandeln.

Ein zweckmässiges Verbesserungsmittel in solchen Fällen ist ein Decoct von chinesischem Thee (auf 100 Maass Wein ¼ Pfund chinesischen Thees, der mit 1½ Maass Wasser ⅛ Stunde gekocht wurde; Immhoff). Der Gerbstoff des Thees fällt die Proteïnstoffe aus und erzeugt keinen unangenehmen Geschmack.

Die Prüfung der Weine auf Beimengungen giftiger Metalle geschieht mit Schwefelwasserstoff (besonders auf etwa zugesetzten Bleizucker). Zusätze von Alkohol, Zucker und anderen ähnlichen Substanzen lassen sich im Wein natürlich nicht bestimmt als Zusätze nachweisen, ausser dann, wenn ihre Menge eine unverhältnissmässige ist.

Die Obstweine sind den Traubenweinen analog zusammengesetzt, mit Ausnahme der organischen Säuren und deren Salze; in den Trauben findet sich nämlich vorzüglich Weinstein, der sich bei der Gährung grösserentheils abscheidet und so die Säure und Salzmenge wesentlich vermindert, während die Säuren der anderen Obstarten mehr aus Citronen- und Aepfelsäure bestehen, deren Salze im gegohrenen Obstweine in unverminderter Menge zurückbleiben.

Der Branntwein.

Man versteht unter Branntwein, wie der Wortlaut ausdrücken soll, alkoholische durch Destillation (Brennen) erhaltene Flüssigkeiten.

Er wird daher immer direct nur aus gegohrener Flüssigkeit gewonnen, indirect aus Zucker und zuckerliefernden Materialien. Vorbereitende Operationen sind nur in den letzteren zwei Fällen nöthig.

α. Branntweingewinnung aus Stärkmehlhaltigen Materialien, besonders Getreide und Kartoffeln. Das Stärkmehl dieser Substanzen wird wieder durch Diastase in Zucker verwandelt, nur dass hier im Gegensatz zu der Bierbrauerei keine Sorgfalt statt zu finden hat, um einen Theil des Stärkmehls auf der Zwischenstufe des Dextrins zu erhalten, und dass ferner eine Entfernung der fremden Beimengungen nicht früher statt zu finden hat, als bis die geistige Gährung vollendet und ihr Produkt zur Destillation reif ist. Da die Kartoffel für sich keine, und die Getreidearten ausser der Gerste, wie es scheint nur wenig Diastase erzeugen, wird immer zu dieser Zuckerbildung Gerstenmalz verwendet. Auf den Process der Ueberführung des Stärkmehls in Zucker (das Einmaischen) folgt dann das Gährenlassen. Dieses soll bei der Branntweinbrennerei möglichst auf einmal vor sich gehen, so dass die grösstmögliche Menge von Zucker sogleich in Weingeist übergeht (beim Wein und Bier ist immer ein Hauptwerth auf die Nachgährung zu legen).

Gewöhnlich leitet man die Gährung durch Bierhefe ein, übrigens erzeugt sich aus der beim Maischen erhaltenen Masse eine bedeutende Hefenmenge, die man in vielen Fällen viel zu wenig beachtet und benützt hat. Die sogenannte Kunsthefe ist eine in der geistigen Gährung begriffene Maische, welche fähig ist, andere Maische ebenfalls in diese Gährung zu versetzen. — Der Arrak wird aus Reis in Ostindien fabricirt.

β. Branntweingewinnung aus Substanzen, welche schon fertigen Zucker enthalten: hierher gehört der Kumiss der Tartaren (aus Milchzucker), der Rum aus Abfällen bei der Bereitung des Kolonialzuckers, endlich der Branntwein aus Obstarten (Zwetschen, Kirschen etc.). In allen diesen Fällen ist einfach die Einleitung der geistigen Gährung der zuckerhaltigen Säfte und nachherige Destillation nothwendig.

γ. Branntweingewinnung aus gegohrenen (alkoholischen) Flüssigkeiten, namentlich aus Wein.

Nun die Hauptgrundsätze der Destillation der in *α*, *β* oder *γ* genannten weingeistigen Flüssigkeiten. Bei dem Erhitzen der gegohrenen Massen erzeugen sich Dämpfe von Wasser und Alkohol (mit kleinen Mengen von Fuselöl und flüchtigen Säuren). Wir haben schon S. 181 die Erklärung gegeben, warum selbst weit unter dem Siedpuncte des Wassers mit den Alkoholdämpfen immer auch viel Wasserdampf mit überdestillirt. Man trennt also durch die erste Destillation bloss die bei der Siedhitze des Wassers flüchtigen Bestandtheile der gegohrenen Masse von den nicht flüchtigen, wobei übrigens ein Theil des Wassers noch in der Retorte zurückbleibt. Das aus einem gewöhnlichen Destillationsapparat ersterhaltene Destillat heisst Lutter, und enthält selten über 15% Alkohol. Der in der Blase zurückbleibende Theil (die festen Theile sammt etwas Wasser) wird Schlämpe genannt und als Viehfutter benützt. Die wiederholte Destillation des Lutters gibt immer alkoholreichere Flüssigkeiten, die aber im äussersten Falle (ohne wasserentziehende Zusätze bei der Operation) nur auf etwa 95% an Alkohol gebracht werden können.

Durch eine Reihe sinnreicher Apparate ist man jetzt dahin gelangt, diese zeit- und brennmaterialvergeudenden, nochmaligen Destillationen zu vermeiden, und durch einmalige Destillation schon den Branntwein von jeder beliebigen Stärke zu gewinnen. Man erreicht diesen Zweck durch die Dephlegmatoren oder die Rectificatoren. Erstere beruhen darauf, dass das Gemisch von Wasser- und Weingeistdämpfen auf seinem Wege zu den Kühlgefässen einer Temperaturerniedrigung ausgesetzt wird, wodurch sich der

Wasserdampf grösserentheils niederschlägt, und nur noch ein Theil von ihm mit den Weingeistdämpfen überdestillirt (das verdichtete Wasser fliesst in diesem Falle in die Blase zurück). Bei den Rectificatoren kühlt man nicht die dampfleitenden Röhren ab, sondern lässt eine kalte gegohrene Flüssigkeit auf den Dampf abkühlend einwirken. Das Princip ist im Wesentlichen dasselbe; durch die abkühlende Flüssigkeit wird im letzteren Fall hauptsächlich Wasserdampf verdichtet, so dass die Weingeistdämpfe viel concentrirter in die Vorlage gelangen. Wegen alles weiteren Details müssen wir auf die speciellen technischen Lehrbücher (besonders die ausgezeichneten von Knapp und Otto-Siemens) verweisen.

Alle Branntweinsorten enthalten, wie schon S. 182 erwähnt wurde, Spuren von eigenthümlichen mehr oder weniger flüchtig riechenden Stoffen beigemengt. Die im Handel und gewöhnlichen Leben unterschiedenen Branntweinsorten enthalten, je nach dem Materiale, aus welchem sie gewonnen worden, verschiedene solcher Fuselöle, welche je nach ihrer Beschaffenheit den Werth des Branntweins, namentlich als Getränk, erhöhen oder verringern.

a. Getreidebranntwein, Whisky. Das Fuselöl ist Kornöl (ein Gemisch von einem ätherischen Oel, Oenanthsäureäther u. Margarinsäure) neben Amylalkohol, s. später.

b. Kartoffelbranntwein. Fusel hauptsächlich Amylalkohol.

c. Weinbranntwein, Cognac. Fusel: Oenanthäther neben feinriechenden Aetherarten (s. Wein).

d. Rum aus Zuckersaft oder Melasse. Das Arom ist Buttersäureäther, auf dessen Beimischung zum Weingeist die künstliche Rumfabrikation beruht.

e. Arrak, Taffia (aus gemalztem und gegohrenem Reis). Arom unbekannt.

f. Wachholderbranntwein (genièvre, gin). Das Arom ist Wachholderöl.

g. Zwetschenbranntwein und Kirschwasser. Bei beiden sind Spuren von Blausäure und Bittermandelöl die Ursachen des Geruchs, sie rühren aus den zerquetschten Kernen der genannten Früchte her, welche man mitgähren lässt. Auch der Saft der Vogelbeeren liefert durch Gährung eine feine, dem Kirschwasser ähnliche Branntweinsorte.

Woher die Fuselöle ihren Ursprung nehmen, ist in vielen Fällen (z. B. in a, b, d, e) nicht sicher ausgemittelt. Am wahrscheinlichsten sind sie Produkte eines die geistige Gährung begleitenden, von den Materialien, Beimengungen und sonstigen Zufälligkeiten abhängenden anderweitigen Gährungsaktes. Einige sind in den angewandten Materialien (c, f, g) entschieden vorgebildet. — Die Liqueure sind künstliche Mischungen von Weingeist, Zucker und aromatischen Substanzen.

c. Die Aetherarten des Aethylalkohols.

Es ist über den Begriff von Aether eine solche Verwirrung der Namen und Begriffe eingerissen, dass es besonders dem Anfänger häufig schwer wird, sich darüber eine klare Uebersicht zu verschaffen. Folgendes Schema soll alle Aetherarten des Aethylalkohols im Allgemeinen aufzählen, um damit für die Aether der anderen Alkohole ein Musterbild zu entwerfen:

Alkohol-Radikal: Aethyl $C^4H^5 = Ae$.

α. Dessen Oxyd: Aether, gewöhnlicher Aether, einfacher Aether. $C^4H^5O = AeO$.

β. Neutrales Aethyloxydsalz $AeO + \bar{S}$ ($\bar{S} = 1$ At. einer Sauerstoffsäure).

γ. Saures Aethyloxydsalz $AeO\bar{S} + \bar{S}HO$ (sogenannte Aethersäure).

δ. Neutraler Haloidäther $Ae + X$ ($X = 1$ At. einfachen oder zusammengesetzten Haloids).

ε. Saurer Haloidäther $AeX + XH$ (sog. Aetherwasserstoffsäure).

α. Aethyloxyd, C^4H^5O, gemeiner Aether, fälschlich auch Schwefeläther.

Im reinen Zustande kommt das Aethyloxyd nie in der Natur vor, sondern ist immer Kunstprodukt aus dem Alkohol. Alkohol weniger 1 At. Wasser ist dieser Aether. Dagegen finden sich Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren wohl nicht so selten in der Natur (so wahrscheinlich in den feinen Obstarten) und erzeugen sich häufig von selbst als Nebenprodukte der geistigen Gährung verschiedener Fruchtsäfte. Aus diesen zusammengesetzten Aethern kann aber das Aethyloxyd nicht abgeschieden werden, ohne dass es Wasser aufnimmt und dadurch in Alkohol sich umwandelt.

Die einzige Methode der Aetherbildung beruht darauf, dass man dem Alkohol auf ganz eigenthümliche Weise 1 At. Wasser entzieht; man erreicht dieses hauptsächlich durch die Einwirkung gewisser Säuren, überdiess noch einiger anderen Stoffe, so gewisser elektro-negativer Chlormetalle.

Nach Berzelius kommen zwei isomere Modificationen des Aethyloxyds vor, nämlich der gewöhnliche Aether, der für sich besteht und keine Basis mehr darstellt, und das basische Aethyloxyd, das nur in seinen Verbindungen mit Säuren bekannt ist und das (wie das Glyceryloxyd) im Augenblick seiner Ausscheidung aus jenen Aethyloxydsalzen sogleich Wasser aufnimmt, zu Alkohol wird und damit jede basische Eigenschaft ablegt. Es lassen sich für diese Ansicht sehr gewichtige Thatsachen anführen: z. B. die Erscheinung, dass der Aether (AeO) mit Wasser geschüttelt nicht zu Alkohol wird, während das aus den Aethersalzen ausgeschiedene Aethyloxyd durchaus immer als Alkohol auftritt; ferner die selbst die stärksten Säuren völlig abstumpfende Kraft des AeO in den Aethersalzen, während der isolirte Aether in jeder Hinsicht neutral und indifferent sich verhält.

Der reine Aether ist eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit, von dem bekannten durchdringenden Geruch und brennend süsslichem Geschmack; ganz neutral; von 0,71 spec. Gew.; er siedet bei 35^0 und erzeugt bei seiner Verdunstung beträchtliche Kälte. Bei — 44^0 krystallisirt er in weissen Massen. Höchst brennbar (beim Aetherfüllen im Keller sollte man nur mit einer Davy'schen Sicherheitslampe erleuchten); mit Luft gemengt, verbrennt er zuweilen mit heftiger Explosion. 9 Theile Wasser lösen 1 Theil Aether auf; der Aether seinerseits löst $^1/_{36}$ seines Gewichts Wasser. Er löst Schwefel, Phosphor, Brom, Jod auf; von unorganischen Salzen nur eine geringe Anzahl (so sind einige ätherische Eisensalzlösungen im medicinischen Gebrauch), dagegen ist er das Hauptauflösungsmittel für sauerstoffarme und sauerstofffreie Materien, so Fette, Harze, ätherische Oele, Kautschuk u. A. Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältniss. Seine beinahe einzigen, direct darstellbaren Verbindungen sind die mit Zinnchlorid, welche in glänzenden rhomboidalen Tafeln anschiesst, mit Titanchlorid ($2AeO + TiCl^2$) und die mit Vitriolöl (siehe später). Ueberdiess sind zwei krystallinische Verbindungen von AeO mit KO und NaO dargestellt, in welchen das AeO nach Art des HO als eine Art sehr schwacher Säure auftritt. Die physiologischen Wirkungen des Aethers sind in den letzten Jahren ausserordentlich berühmt geworden, indem der in die Lungen gebrachte Aetherdampf eine eigenthümliche Art von Berauschung erzeugt, bei welcher die Abstumpfung des Gefühlsvermögens in so hohem Grade auftreten kann, dass

selbst völlige Gefühllosigkeit während der schmerzhaftesten Operationen stattfindet. Die chemische Erklärung dieser Wirkung, die sich darauf stützt, dass der Aether, in's Gehirn gelangt, daselbst Fett auflöse, klingt gar zu abenteuerlich, als dass sie Vertrauen beanspruchen könnte. Uebrigens ist jetzt der Aether als gefühlabstumpfendes Mittel fast durchaus von Chloroform verdrängt.

Die beste Darstellungsweise des Aethers besteht darin, das man 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht mit 2 Theilen Alkohol von 0,83 vorsichtig mischt, dann einen Theil des Aethers abdestillirt und hierauf Alkohol durch ein Glasrohr zu der siedenden Flüssigkeit fortwährend zufliessen lässt. Das Glasrohr geht durch den Tubulus der Retorte und mündet unter der Oberfläche des Retorteninhaltes (Boullay). Die Abkühlung der Destillationsprodukte muss wegen ihrer grossen Flüchtigkeit eine besonders vollständige seyn. Der Retorteninhalt gibt Aether, so lange man Alkohol zufliessen lässt, wobei nur darauf zu sehen ist, dass das Sieden keine Unterbrechung erleidet. Am besten scheint es, wenn die Temperatur der äthererzeugenden Mischung auf 130^0 erhalten wird. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die obere (leichtere) ist Aether mit Alkohol, Wasser und Spuren von Säure verunreinigt; die untere Wasser, das etwas Aether und Alkohol gelöst enthält. Durch Schütteln der oberen Schichte mit Wasser wird der im Aether gelöste Alkohol entfernt, indem derselbe an das Wasser tritt; durch Digestion mit gebranntem Kalk und nachheriges Abdestilliren des ersten Drittheils der Flüssigkeit erhält man den Aether rein.

Soubeiran hat einen Destillationsapparat beschrieben, bei welchem sogleich rectificirter Aether erhalten wird, ganz ähnlich den neuen Apparaten für Branntweinbrennerei, indem die ersten Condensationsgefässe hinlänglich warm zum Verdampfen des reinen Aethers gehalten werden.

Theorieen der Aetherbildung. *αα.* Die älteste war die, dass dabei bloss dem Alkohol durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser dieses entzogen werde. Diese Erklärung ist jetzt als ungenügend erwiesen, indem das dem Alkohol entzogene Wasser mit überdestillirt, indem eine kleine Menge Schwefelsäure hinreicht eine sehr grosse Menge Aether zu erzeugen, indem endlich Materien, die sonst die grösste Verwandtschaft zum Wasser zeigen, in keiner Weise aus Alkohol Aether bilden, so Chlorcalcium oder gebrannter Kalk. *ββ.* Die Schwefelsäure wirke dabei als sogenannte katalytische Substanz, durch ihre blosse Gegenwart; eben solche Contactsubstanzen für den Alkohol seyen auch aus durchaus unbekannten Gründen Arsensäure, Phosphorsäure, Borfluorwasserstoffsäure, Chlorantimon, Chlorzinn, Chlorzink, in niederem Grade noch einige andere Stoffe. Es wird dabei auf jede weitere Interpretation der Erscheinung vor der Hand verzichtet, dagegen als Hauptbeweis, neben den sonstigen Analogien in der gesammten Chemie, die Thatsache hervorgehoben, dass eine gegebene Menge Schwefelsäure gleichsam in's Unendliche Alkohol in Aether umwandeln könnte, wenn nicht unwesentliche Umstände nach und nach ihre Wirkung beschränkten. *γγ.* Die Schwefelsäure wirke durch ihre grosse Verwandtschaft zu dem im Alkohol vorhandenen Aethyloxyd, mit dem sie die nachher zu beschreibende Weinschwefelsäure zu bilden strebe. Bei einer Erwärmung über 124—126^0 werde letztere, aus schwefelsaurem Wasser und schwefelsaurem Aethyloxyd bestehende Säure zerlegt, sie scheide ihr Aethyloxyd ab, mit der zugleich das Wasser überdestillire; die rückständige Schwefelsäure bilde, durch den einfliessenden Alkohol etwas abgekühlt, wieder jene Doppelsäure, die sich alsbald

wieder in der angegebenen Weise zerlege, und so fort. Den schwierigen Punct bei dieser Erklärung, nämlich die Thatsache, dass Wasser mit Aethyloxyd gleichzeitig aus dem Alkohol fortgeht, suchte Liebig dadurch zu beseitigen, dass er annahm, dass das Wasser in dem Aetherdampf verdunste. Uebrigens hat Rose auch schon bei 100⁰ Aether aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure erhalten können, bei welcher Temperatur die Weinschwefelsäure noch nicht zerfällt. Auch angenommen, dass in dem Retorteninhalte bei dem Zufliessen von kaltem Alkohol Temperaturverschiedenheiten auftreten können und sich so bald Weinschwefelsäure an einer kühleren Stelle erzeugen und sogleich darauf bei einigen Graden weiterer Erhitzung wieder zerlegen könne, bleibt doch immer schwer begreiflich, wie fast alles Wasser des Alkohols sammt dem Aether übergeht; man müsste denn annehmen, dass das Freiwerden von Aethyloxyd und von Wasser aus der Weinschwefelsäure nicht in denselben Zeitmoment falle, sondern letzteres früher oder später als das Aethyloxyd frei auftrete; hiermit wäre erklärt, warum aus dem Aether nicht wieder Alkohol wird. *δδ*. Das Wasser spiele bei der Aetherbereitung die Rolle einer Basis, treibe das Aethyloxyd aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise aus, wie z. B. beim Kochen von gewissen Ammoniaksalzen mit Wasser Ammoniak ausgetrieben und Wasser dafür aufgenommen werde (Rose). — Die Wirkung der übrigen Aether bildenden Substanzen (siehe *ββ*) wird natürlich verschieden erklärt, je nachdem man der einen oder der andern Ansicht über die Wirkung der Schwefelsäure auf Alkohol huldigt; nach Einigen sind sie gleichfalls als katalytische zu betrachten, nach Anderen liefern sie mit Aethyloxyd Verbindungen, die durch Erwärmen zersetzt werden. Bei der Erhitzung von gewissen Chlormetallen mit Alkohol entsteht jedenfalls Chlorwasserstoffsäure, die nach Einigen in ihrem Entstehungsmoment auch katalytisch wirken soll.

Aus dem Radikal Aethyl lässt sich, wenigstens bis jetzt, das Aethyloxyd nicht gewinnen, da das erstere, wie die isolirten Alkoholradikale überhaupt, nur mit äusserst geringen Verwandtschaften ausgestattet ist.

β. Neutrale sauerstoffsaure Aethersalze.

In diesen Verbindungen von Aethyloxyd mit Sauerstoffsäuren erweist sich das AeO als so starke Basis, dass es die stärksten Säuren vollständig neutralisirt. Durch stärkere Basen kann daraus das AeO zwar ausgetrieben werden, aber es tritt dabei nie als Basis, auch nicht als der indifferente einfache Aether (AeO) auf, sondern (gerade wie das Glyceryloxyd) sogleich in Verbindung mit Wasser und unter Verlust aller basischen Natur als Alkohol. Man erhält die neutralen sauerstoffsauren Aethersalze auf mannigfaltige Weise: *αα*. Durch Destillation der Sauerstoffsäure mit starkem Alkohol; in einigen Fällen gewinnt man allein hierdurch schon die Aetherverbindung, in anderen erst bei Zusatz von etwas Schwefelsäure, die aber auch in den ersten Fällen die Aethergewinnung ausserordentlich begünstigt. *ββ*. Durch Erhitzen eines Salzes der Sauerstoffsäure (mit unorganischer Basis) zusammen mit Schwefelsäure und Weingeist, wo dann ein schwefelsaures Salz und die Aetherverbindung der angewandten Sauerstoffsäure entsteht, z. B. Destillation von essigsaurem Bleioxyd mit Alkohol und Schwefelsäure gibt schwefelsaures Bleioxyd und Essigäther. *γγ*. Durch Zusammenbringen

einer sogenannten Aethersäure ($\bar{S}AeO + \bar{S}HO$, wobei $\bar{S}$ = eine Sauerstoffsäure ist) mit einem sauerstoffsaurem Salze und Erhitzen; z. B. ($\ddot{S}AeO + \ddot{S}HO$) erwärmt mit essigsaurem Kali, gibt ($\ddot{S}K + \ddot{S}HO$) und Essigäther. *δδ*. Durch Sättigen des Alkohols mit chlorwasserstoffsaurem Gas und nachherige Destillation mit der gewünschten Sauerstoffsäure (auch durch Vermischen der Säure mit concentrirter Salzsäure und Alkohol). Diese Methode ist besonders häufig zur Gewinnung der organischsauren Aetherarten in Anwendung gebracht worden; bei ihr scheint die Salzsäure katalytisch zu wirken und die schwache Affinität der organischen Säure zum AeO dadurch gesteigert zu werden, dass letzteres im Augenblicke seines Freiwerdens mit der organischen Säure zusammentrifft.

Die Anzahl der sauerstoffsauren neutralen Aethersalze ist jetzt eine ausserordentlich grosse, ja man dürfte seit den neuesten Entdeckungen des neutralen schwefelsauren, salpetersauren, kieselsauren und borsauren Aethers bald fast keine entschiedene Sauerstoffsäure mehr kennen, von der nicht unter geeigneten Umständen eine Aetherverbindung dargestellt werden könnte.

Die meisten dieser Aethersalze sind Flüssigkeiten von sehr eigenthümlichem, oft sehr feinem aromatischem Geruche, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass viele Gerüche in den Natur- und Gährungserzeugnissen auf solchen Aethern beruhen; sie nähern sich in dieser und mancher andern Hinsicht sehr auffallend den ätherischen Oelen, ja es ist ein nach allen Charakteren zu den letzteren gehöriger Stoff (Gaultheriaöl) jetzt in der That als ein von der Natur erzeugtes Aethersalz (übrigens vom Methyläther, siehe später) erwiesen worden. Doch gibt es auch feste Aethersalze, z. B. das stearinsaure Aethyloxyd, welches wachsähnlich ist, der Margarinäther, welcher dem Cholesterin ähnlich krystallisirt. Alle Aethersalze werden durch wässeriges Kali in Alkohol und ein entsprechendes Kalisalz zerlegt.[1] Die meisten neutralen Aethersalze lassen sich unverändert verflüchtigen, wobei übrigens die Siedpuncte je nach den verschiedenen Säuren ausserordentlich verschieden sind; es ist merkwürdig, wie selbst sehr feuerbeständige Säuren, z. B. die Kieselsäure und Borsäure, in ihren Aetherverbindungen destillirbar werden; die Analyse könnte vielleicht hiervon später noch Nutzanwendung machen. Der Siedpunkt einer organischen Säure liegt gewöhnlich etwa 44⁰ höher, als der ihrer Aethyloxydverbindung (Kopp).

Es würde viel zu weit führen, wenn hier alle Aetherneutralsalze einzeln aufgeführt und geschildert werden sollten; wir beschränken uns desshalb in diesem Werke nur auf die theoretisch oder praktisch merkwürdigeren, und zwar werden an dem vorliegenden Orte nur einige Aethersalze von unorganischen und von denjenigen organischen Säuren besprochen werden, die im Vorhergehenden schon erwähnt wurden; alle anderen Aethersalze von besonderem Interesse sollen bei ihren entsprechenden Säuren beschrieben werden.

Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, $SO^3 + AeO$ wurde erst in der allerneuesten Zeit dargestellt und zwar auf eine Weise, wie sonst noch kein

---

1) Eine sehr auffallende Eigenthümlichkeit der sauerstoffsauren Aethersalze ist, dass sich in einem zusammengesetzten Aether mit schwachen Säuren die letztere nicht durch eine stärkere abscheiden und ersetzen lässt. Es ist dieses ein wichtiger Unterschied von den gewöhnlichen Salzen.

anderes neutrales Aethersalz gewonnen worden war, nämlich durch unmittelbares Zusammenbringen von Aether (dem nicht basischen, für sich isolirbaren) mit wasserfreier SO^3 in der Kälte; die Flüssigkeit wird hierbei syrupdick und scheidet sich nach dem Schütteln mit ihrem gleichen Volum Aether und der vierfachen Menge Wassers in zwei Schichten, in deren oberer der neutrale schwefelsaure Aether sich befindet. Er ist eine ölartige Flüssigkeit von scharfem Geschmack und dem Geruch des Pfeffermünzöls, von 1,12 spec. Gew. und lässt sich nur mit der grössten Vorsicht unzersetzt destilliren. Durch rauchende Salpetersäure wird er ohne Zersetzung gelöst und kann daraus durch Wasser wieder gefällt werden. Durch Kochen mit Wasser wird er in Alkohol, Aetherschwefelsäure und zwei dieser analoge Säuren (Methionsäure und Isaethionsäure) zerlegt. Wetherill.

Trockenes Ammoniakgas nimmt er unter Erwärmung auf, ohne dass dabei Wasser oder Alkohol frei würden. Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, und lässt sich daraus unter der Luftpumpe in blättrigen Krystallen erhalten. Diese sind das Ammoniaksalz einer eigenthümlich gepaarten SO^3, der Aethaminschwefelsäure (siehe die Amidsäuren).

Schweflichtsaures Aethyloxyd, $SO^2 + AeO$ aus absolutem Alkohol durch Chlorschwefel von Ebelmen dargestellt, ist eine farblose, nach Menthaarten riechende Flüssigkeit, die bei 160⁰ siedet. Die Theorie seiner Erzeugung ist nicht ganz aufgeklärt, nur so viel gewiss, dass dabei sehr viel Salzsäure frei wird.

$\overset{\therefore}{N}AeO$. Lange bemühte man sich vergeblich, neutralen salpetersauren Aether zu bereiten, weil die Salpetersäure so überaus leicht Sauerstoff abgibt und gewöhnlich salpetrige Säure beigemischt enthält. Vor sechs Jahren aber entdeckte Millon in dem Harnstoff ein Mittel, diese Hindernisse zu beseitigen; letztere Substanz zerstört nämlich sogleich die etwa vorhandene oder auftretende salpetrige Säure und gestattet damit das Zustandekommen und Unzersetztbleiben des salpetersauren Aethers. Er ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, die süsslich schmeckt und bei 85⁰ siedet. Höherer Hitze ausgesetzt detonirt er heftig.

$NO^3 + AeO$ ist der schon lange bekannte, aber mit Unrecht so genannte Salpeteräther; er ist salpetrigsaures Aethyloxyd. Da die Destillation von starkem Alkohol mit Salpetersäure nicht ungefährlich ist (wegen Explosionen), so ist die Methode von Liebig zu seiner Gewinnung vorzuziehen; man entwickelt aus Stärkmehl und Salpetersäure salpetrigsaures Gas und leitet dieses in kalt gehaltenen 85procentigen Alkohol. Er ist eine blassgelbe, nach Reinetten riechende Flüssigkeit, die schon bei 21⁰ kocht. Sein specifisches Gewicht ist 0,886. Zuweilen zersetzt er sich ohne wahrnehmbare Veranlassung unter Detonation. Bei seinem Einathmen in Aetherapparaten kommen sehr frühe gefährliche Erstickungszufälle. Mit Alkohol gemischt wird dieser Aether als sogenannter *Spiritus nitri dulcis* in der Arzneikunde angewandt (das Beiwort versüsst, *dulcis,* ist bei den Aetherarten überhaupt die alte pharmazeutische Bezeichnung für verdünnt mit Alkohol). Beim Stehen an der Luft wird der salpetrige Aether schnell sauer, indem das Aethyloxyd sich zersetzt; es soll dabei auch Zuckersäure entstehen.

Gerhardt hatte vor einiger Zeit dem sog. Salpeteräther eine andere Konstitution zugeschrieben, indem er ihn als die Nitroverbindung des Kohlenwasserstoffs Aceten (C^4H^6) betrachtete, und daher seine Formel durch $\begin{matrix}C^4H^5\\NO^4\end{matrix}$ ausdrückte. Aber Strecker zeigte vor Kurzem, dass er beim Erhitzen mit Kalihydrat in verschlossenen

Gefässen in salpetrigsaures Kali und Alkohol zerfällt, wodurch seine Natur als salpetrigsaures Aethyloxyd erwiesen ist. Immer scheint demselben etwas Acetaldehyd beigemengt zu seyn, indem sich Kali damit stark braun färbt. Uebrigens ist die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zum Aethyloxyd höchst bedeutend, indem der Salpeteräther bei gewöhnlicher Temperatur von Kalihydrat schwierig zersetzt wird.

ClO^7 (Ueberchlorsäure) gibt ein flüssiges, angenehm riechendes Aethersalz, das schwerer als Wasser ist, über 100^0 erst siedet und oft ohne deutliche Veranlassung wie Knallsilber explodirt.

Kieseläther (seine Formel wird natürlich verschieden ausfallen, je nachdem man die Kieselsäure SiO, SiO^2 oder SiO^3 schreibt). Ebelmen erhielt diese höchst interessante Verbindung, indem er flüssiges Kieselsuperchlorid auf absoluten Alkohol einwirken liess, als eine farblose Flüssigkeit von Pfeffermünzgeschmack und 0,98 spec. Gew. Der Kieseläther verbrennt mit weisser Flamme, ist in Wasser unlöslich, scheidet aber bei längerer Berührung mit letzterem gallertige Kieselsäure ab. Lässt man den Aether an feuchter Luft stehen, so zersetzt er sich allmählig, indem Alkohol verdunstet und eine ganz farblose und klare Kieselgallerte sich absetzt, um so durchsichtiger und schöner, je langsamer die Zersetzung vor sich geht. Zuletzt bildet diese Gallerte eine so harte Masse, dass sie Glas ritzt und dem Bergkrystall äusserst ähnlich ist. Ebelmen glaubt, dass sie zu optischen Zwecken verwendet werden könnte. Enthält der Kieseläther bei dieser Umsetzung noch Kieselsuperchlorid, so entsteht eine undurchsichtige Kieselgallerte, die wie der Hydrophan (ein Mineral) im Wasser durchsichtig, beim Trocknen undurchsichtig ist. Farbstoffe, welche dem Kieseläther zugesetzt werden, lassen schön gefärbte Gläser entstehen.

Kohlensäureäther: $\ddot{C}AeO$, wird aus Oxaläther mit Natrium bereitet, ohne dass die Theorie darüber klar wäre: er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die erst bei 126^0 siedet und mit blauer Flamme brennt.

Margarinäther ist fest, krystallinisch, dem Cholesterin ähnlich, schmilzt bei 21^0. Das ölsaure Aethyloxyd sieht durchaus einem fetten Oel ähnlich, von 0,87 spec. Gewicht, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Es ist in hohem Grade bemerkenswerth, wie sehr die fettsauren Aetherarten den fettsauren Glycerylverbindungen analog sind, um so mehr, da überhaupt das basische AeO mit dem Glyceryloxyd wichtige chemische Aehnlichkeiten darbietet.

Oenanthäther bildet einen Hauptbestandtheil des Fuselöls vom Wein- und Getreidebranntwein und verursacht den allen Weinen gemeinschaftlichen Geruch; am besten wird er durch Destillation von Weinhefe mit Wasser gewonnen. Er stellt ein farbloses Fluidum dar von betäubend weinähnlichem Geruche und scharfem, widrigem Geschmack, das bei 228^0 erst siedet. Wahrscheinlich findet sich in den Quittenschaalen derselbe Aether.

Der buttersaure und baldriansaure Aether besitzt in hohem Grade den Ananas- oder Rumgeruch und beide werden daher in der künstlichen Rumfabrication benützt. Der Butteräther ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,90 spec. Gew., siedet bei 110^0 und löst sich wenig in Wasser. Wahrscheinlich besteht das Bouquet gewisser Bordeauxweine aus solchen Aethern (Liebig).

γ. Aethersäuren.

Es sind dieselben saure sauerstoffsaure Aethersalze, d. h. Verbindungen von sauerstoffsaurem neutralem Aether mit dem Hydrat derselben Sauerstoffsäure. Man kann sie auch als gepaarte Säuren betrachten, indem sie grosse Neigung haben, ihr Hydratwasser gegen eigentliche Basen auszuwechseln und so sehr zusammengesetzte Neutralsalze zu erzeugen. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist (gewöhnlich) $\bar{S}AeO + \bar{S}HO$ ($\bar{S} = 1$ At. einer Sauerstoffsäure). Werden sie z. B. mit Kalk oder Baryt gesättigt, womit sie lösliche Salze bilden, so entsteht ($\bar{S}AeO + \bar{S}BaO$) oder ($\bar{S}AeO + \bar{S}CaO$), d. h. neutraler äthersaurer Baryt oder Kalk. Aus ihren Barytsalzen lässt sich durch Schwefelsäurehydrat der Baryt wieder entfernen, durch das Wasser dieser Säure ersetzen und so die Aethersäure restituiren.

Auch die Zahl der bekannten Aethersäuren ist jetzt schon eine ziemlich bedeutende, doch eine sehr viel kleinere, als die der neutralen Aethersalze. Ihre Existenz ist, wie wir oben gesehen haben, von grosser Wichtigkeit für einige Aethertheorien.

Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure) $\dddot{S}AeO + \dddot{S}HO$; zuerst von Marchand in ihrer Zusammensetzung richtig erkannt. Man erhält sie durch Vermischen von Alkohol mit starker Schwefelsäure in der Kälte und Verdünnen der Mischung nach 24 Stunden; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt wird sie von überschüssiger Schwefelsäure befreit, indem diese mit Baryt bekanntlich ein ganz unlösliches Salz gibt, während der ätherschwefelsaure Baryt löslich ist. Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure lässt sich der Baryt aus letzterem entfernen, wo dann Wasser an seine Stelle tritt. — Sie ist eine ölartige saure Flüssigkeit, welche bei 140°, zum Theil auch in niedrigerer Temperatur, sich in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure zerlegt, bei sehr hoher Hitze aber auch andere Zersetzungsprodukte liefert. Die ätherschwefelsauren Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und haben meist Perlmutterglanz. Bei der trockenen Destillation ihrer wasserfreien Alkalisalze erhält man neben Alkohol ein Oel, welches Aetherol oder schweres Weinöl genannt worden ist.

Das schwere Weinöl lässt sich als ein Doppelsalz betrachten von $SO^3AeO + SO^3C^4H^4$, d. h. als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aether mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (C^4H^4, also von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases); man hat letzteren Kohlenwasserstoff Aetherol genannt. Das schwere Weinöl oder ätherschwefelsaure Aetherol ist bald grün, bald farblos, von 1,13 spec. Gewicht und durchdringendem pfeffermünzähnlichem Geruch; es siedet bei 280°. Steht es längere Zeit mit Wasser in Berührung oder wird es damit gekocht, so zersetzt es sich wieder in Aetherschwefelsäure unter Ausscheidung des ebengenannten Aetherols; dieses wird also durch Wasser allmählig aus seiner schwefelsauren Doppelverbindung mit schwefelsaurem Aether ausgetrieben und als das sogenannte leichte Weinöl abgeschieden; das so entstandene bloss aus C^4H^4 bestehende Oel, welches leichter als Wasser ist, zerfällt nach einiger Zeit von selbst in zwei isomere Verbindungen, die beide eine dem leichten Weinöl (C^4H^4) gleiche Zusammensetzung haben; eine derselben bleibt flüssig, stellt ein Oel dar, die andere kampherartige (Aetherin) schiesst in harten, farblosen Säulen an. Das Aetherin siedet bei 260°, das Oel (welches Aetherol heisst) bei 280°.

Es existiren ausser der Aetherschwefelsäure wohl noch einige gepaarte Verbindungen des schwefelsauren (oder unterschwefelsauren) Aethyloxyds mit schwefelsaurem Aetherol, mit Wasser und sofort; ferner auch der Aetherschwefelsäure isomere oder polymere Verbindungen. Zu letzteren dürften z.B. die Aethionsäure, die Isaethionsäure, die Carbylschwefelsäure, Thiomelansäure u. A. gehören, deren Beschreibung hier unterlassen bleibt, weil sie wenigstens vorläufig kein besonderes Interesse darbieten und überdies von manchen unter ihnen die wahre Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist.

Aetherphosphorsäure: wasserfreie Phosphorsäure gibt mit absolutem Alkohol oder mit Aether 2, vielleicht 3 Verbindungen, nämlich $PO^5 + AeO$, $PO^5 + 2\,AeO$, vielleicht auch $PO^5 + 3\,AeO$. Wir hätten so die drei Repräsentanten der dreierlei Zustände wasserhaltiger Phosphorsäure, nämlich: a) Phosphorsäure oder $PO^5 + HO$, b) Phosphorsäure $PO^5 + 2\,HO$, und c) Phosphorsäure $PO^5 + 3HO$, und es müssten dieselben alle ihrer Konstitution nach als neutrale phosphorsaure Aether angesehen werden; merkwürdigerweise aber sind sie sauer und verhalten sich als Säuren (Vögeli). Pélouze und Liebig betrachten die gewöhnliche Aetherphosphorsäure als $PO^5 + AeO + 2\,HO$, worin das eine der 2 At. HO gegen fixe Basen ausgetauscht werden könne; hierdurch ist ungezwungen erklärt, warum diese Aetherphosphorsäure als Säure erscheinen muss, da das Wasser eine so schwache Basis ist. Die Verbindung von $PO^5 + 3\,AeO$ sollte aber in diesem Sinne neutral seyn, da sie ein neutrales Salz der drei-basischen PO^5 darstellt und das Aethyloxyd sonst selbst die stärksten Säuren völlig sättigt.

Die gewöhnliche Aetherphosphorsäure ist der Weinschwefelsäure analog, aber beständiger als diese, indem sie in verdünnter Lösung anhaltendes Sieden erträgt; wird sie im concentrirten Zustande erwärmt, so liefert sie zuerst Aether und etwas Alkohol, nachher ölbildendes Gas und schweres Weinöl. Ihre Salze sind zum Theil in Wasser löslich und können selbst bis 200⁰ ohne Zersetzung erhitzt werden.

Aetherborsäure: $2BO^3 + AeO$, ist glasartig und lässt sich bei 40⁰ spinnen wie geschmolzenes Glas, brennt an der Luft entzündet mit schön grüner Flamme und weissem Rauch (von Borsäure). Auf der Bildung dieses Aethers beruht die grüne Flamme, welche borsaure Salze in Berührung mit Schwefelsäure brennendem Alkohol verleihen (Reaction auf Borsäure). Ebelmen. — Auch eine Aetherkieselsäure ist dargestellt worden.

Aetherkohlensäure wird in ihrer Kaliverbindung gewonnen, wenn man CO^2 in eine Mischung von Kali und wasserfreiem Alkohol einströmen lässt; das niederfallende Salz wird durch Auflösen in absolutem Alkohol von CO^2KO gereinigt. Durch Kieselflusssäure lässt sich die Aetherkohlensäure aus ihrem Kalisalz abscheiden. Dumas und Péligot. Substitutionsprodukte aus dem ätherkohlensauren Kali durch Schwefel sind von Zeise und Debues dargestellt:

$$CO^2AeO + CO^2KO$$
$$CO^2AeS + CO^2KS$$
$$CS^2\,AeS + CS^2KS.$$ vgl. S. 199 Xanthogensäure.

Eine Anzahl organischer Säuren, wie Kleesäure, Weinsteinsäure u. A. bildet ebenfalls Aethersäuren, die besonders für die Darstellung gewisser Amidverbindungen wichtig sind, und von denen das Nöthige an anderen Stellen angeführt werden wird; merkwürdig ist, dass die Wein- und Traubensäure gar kein neutrales Aethersalz, sondern allein Aethersäuren liefern.

δ. Aethylhaloide.

Diese neutralen Haloidäther, d. h. Verbindungen des Alkoholradikals mit einfachen oder zusammengesetzten Haloiden wurden früher auch wasserstoffsaure Aether, aber mit Unrecht, genannt, da sie nur Haloid und Aethyl, keineswegs aber Haloidwasserstoffsäure und Aethyloxyd enthalten. So wenig man trockenes Chlornatrium salzsaures Natron nennen kann, so wenig kann dieses von wasserfreiem Chloräthyl geschehen, denn die Analyse zeigt in letzterem keinen Sauerstoff. Werden dagegen die Haloidäther mit Wasser zusammengebracht und lösen sich in demselben, so erneuert sich hier die schon in der unorganischen Chemie viel besprochene, mit Sicherheit noch nicht gelöste Streitfrage, ob dabei eine Wasserzersetzung stattfinde und z. B. das Chloräthyl sich als salzsaures Aethyloxyd löse oder nicht. Manche Thatsache kann auch bei den Haloidäthern (wie bei den Haloidmetallen) einfacher durch die Annahme einer solchen Wasserzersetzung erklärt werden, doch reicht man mit der entgegengesetzten Ansicht bis jetzt ebenfalls zur Erläuterung aller bekannten Fälle aus.

In ihren Eigenschaften zeigen die Haloidäther überraschende Aehnlichkeit mit den sauerstoffsauren Aethyloxydsalzen, gerade wie die entsprechenden Haloidmetalle oft so sehr den Oxydsalzen derselben analog sind. Man hat sie sowohl wie die sauerstoffsauren Aetherarten auch Naphthen genannt. Gewöhnlich sind sie flüchtige, durchdringend riechende Flüssigkeiten, deren Geruch theils aromatisch, theils höchst widrig knoblauchartig ist. Durch wässerige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetalle und in Alkohol, indem das Alkali seinen Sauerstoff an das Aethyl abgibt und das Aethyloxyd im Augenblicke seines Freiwerdens sich mit Wasser verbindet.

Man bereitet sie auf sehr verschiedene Weise; die gewöhnlichsten Methoden sind die, dass man das Haloid als Wasserstoffsäure gasförmig in wasserfreien Alkohol einleitet; dann die wiederholte Destillation von sauerstoffsauren Aethyloxydsalzen mit Haloidmetallen und die Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Haloidmetallen. Von ganz besonderem Interesse ist die Gewinnung gewisser Cyanäther aus organischsauren Ammoniaksalzen, worauf wir aber erst bei den Amiden (und besonders bei den Nitrilen) näher eingehen können.

Chloräthyl Cl Ae, leichter Salzäther. Wird bereitet, indem man gleiche Theile concentrirter Salzsäure und Alkohol destillirt, und ganz besonders gut abkühlt, da dieser Haloidäther schon bei 11^0 siedet; er ist farblos, riecht etwas knoblauchartig, und brennt mit grüner Flamme. Ganz analog sind Jod-, Brom- und Fluoräthyl, von welchen das Jodäthyl besonderes Interesse erweckt, weil es das Mittel zur Darstellung des Radikals Aethyl an die Hand gibt.

Das Jodäthyl wird dargestellt, indem man 7 Th. Phosphor mit 35 Th. absoluten Alkohols in einem erkälteten Gefässe übergiesst, und allmählig 23 Th. Jod zusetzt; die vom Rückstande abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbad destillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen, mit Jod versetzt bis es sich schwach färbt und über Chlorcalcium und Quecksilber wiederholt rectificirt.

Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, von 1,94 spec. Gew., und siedet bei 64^0. Wird es mit fein zertheiltem Zink in zugeschmolzener Glasröhre erhitzt, so zersetzt es sich bei 150^0 zu einer krystallinischen Verbindung, Jodzink, und einer grossen Menge ätherartig riechenden Gases, welches beim Abbrechen der Röhren

unter Wasser entströmt und aufgefangen werden kann. Das durch Schwefelkaliumlösung gereinigte Gas besteht in 100 Volumtheilen aus 50 Aethyl, 25 Aethylwasserstoff ($C^4H^5 + H$) und 21 ölbildendem Gas (C^4H^4). Die letzten beiden Gase nehmen ihren Ursprung aus der Zersetzung von 2 Atom Aethyl (C^4H^5) $= C^4H^6 + C^4H^4$. Da der Aethylwasserstoff und das ölbildende Gas sich zuerst entwickeln, sind die letzten Portionen des Gases beinahe reines Aethyl. Von der Bildung des Zinkäthyls aus der oben erwähnten krystallinischen Verbindung werden wir nach den Aetherarten sprechen.

Wird das Jodäthyl mit Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt, so erzeugt sich Hg^2J, später HgJ und ein Gas, welches nach der Analyse von Frankland hauptsächlich aus Aethyl C^4H^5 mit einer Beimengung von etwas ölbildendem Gas und Aethyl — H besteht. $C^4H^5J + Hg = JHg + C^4H^5$. Es ist dieses eine neue merkwürdige Analogie zwischen H und den Alkoholradikalen, da JH auch durch das Sonnenlicht in J und H zerfällt.

Schwefeläthyl, SAe; ist farblos, flüssig, siedet bei 75⁰, und riecht höchst unangenehm nach *Asa foetida*. Man bereitet es am besten durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali ($\ddot{S}AeO + \ddot{S}K$) und einfach SK, wo in der Retorte 2 Atom $\ddot{S}KO$ zurückbleiben. Wie die Schwefelmetalle sich unter einander zu den Berzelius'schen Schwefelsalzen vereinigen, z. B. Schwefelkalium mit Schwefelantimon, so bildet auch das Schwefeläthyl mit anderen Schwefelverbindungen Doppelverbindungen (Sulphosalze), die theils gelb, theils farblos sind. Merkwürdig sind die Verbindungen des Schwefeläthyls mit Schwefelkohlenstoff (CS^2), die ölartig sind, stark nach Knoblauch riechen, und besonders von Zeise studirt wurden. — Uebrigens kann sich das Aethyl auch mit grösseren Mengen von Schwefel, z. B. mit 2 und 3 At. S verbinden; das dreifache Schwefeläthyl (AeS^3) ist das sogenannte Thialöl [1]), ein knoblauchartig riechendes, in Wasser untersinkendes Oel. Mit einigen Säuren, wie Schwefelsäure, schwefliger Säure u. A. liefert das Schwefeläthyl gepaarte Verbindungen. Die Xanthogensäure von Zeise (so benannt, weil viele ihrer Salze schön gelb sind) ist eine der interessantesten Aethylverbindungen; sie besteht aus $C^4H^5O + 2CS^2 + HO$, und lässt sich als eine Aetherkohlensäure (S. 197) betrachten, in welcher $2CO^2$ durch $2CS^2$ ersetzt sind. Ueber die Konstitution ihrer Salze sind zwei Hauptansichten aufgestellt worden; nach der einen sind sie Verbindungen von Aethyl mit Schwefelkohlenstoff und Metalloxyden, nach der anderen (Berzelius) Doppelsalze von Sulfocarbonaten und Oxycarbonaten. Man erhält diese Säure durch Einwirkung von starken Basen auf eine alkoholische Schwefelkohlenstofflösung. Sie ist im gereinigten Zustand ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich, riecht der schwefligen Säure ähnlich, und schmeckt scharf und bitter; durch Erhitzen zerfällt sie in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Ihre Salze mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich, die mit den übrigen Metalloxyden meist unlöslich.

Jod erzeugt aus dem xanthogensauren Kali ein Oxydationsprodukt, welches von Debus Aethylbioxysulfocarbonat ($C^4H^5O + C^2S^4O$) genannt wird. Es krystallisirt in farblosen Säulen, welche senfähnlich beissend schmecken, bei 28⁰ schmelzen, und sich leicht in Aether und Alkohol lösen. Durch seine Destillation erhält man das

---

1) Name von θεῖον, Schwefel und Alkohol.

kohlensaure Schwefeläthyl ($CO^2 + SAe$), eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 162⁰ siedet, in Wasser unlöslich ist und durch verdünnte Säure so wenig als durch Quecksilberoxyd verändert wird. Die Cyanäther werden beim Cyan abgehandelt.

ε. Haloidäthersäuren.

Es sind diese Säuren Verbindungen von Haloidäther mit Haloidwasserstoffsäure. (Dass einige Haloidäther auch mit Schwefelkohlenstoff und mit Sauerstoffsäuren gepaarte Verbindungen von saurer Natur bilden, wurde bei dem Schwefeläthyl angeführt.)

In den Haloidäthersäuren ($AeX + XH$, wenn X ein Haloid bezeichnet) kann das Atom H der Haloidwasserstoffsäure gegen 1 At. Metall ausgewechselt werden, indem Metalloxyde mit diesem H Wasser bilden; so entstehen die haloidäthersauren Salze. Die merkwürdigste dieser Säuren ist das Aethylsulfhydrat ($SAe + SH$), welches auch Mercaptan desshalb genannt wurde, weil es auf Quecksilberoxyd so energisch einwirkt. Man bereitet es durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalk mit Baryumsulfhydrat ($SBa + SH$). Es ist gereinigt eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Zwiebelgeruch, sehr brennbar, siedet bei 32⁰ (nach Liebig). Mit Metalloxyden [1]) verbindet es sich, indem sich Wasser erzeugt, und zum Theil mit grosser Energie an der Stelle des einen Atoms H (in dem SH) Metall in die Verbindung eintritt; so entstehen dann wieder Schwefelsalze, d. h. Verbindungen von Schwefeläthyl mit Schwefelmetallen, z. B. $SAe + SHg$; letzteres Quecksilbersalz ist farblos, fettartig zähe, schmilzt bei 85⁰. Durch Absorption von N-gas wird das Mercaptan blutroth.

d. Aethylverbindungen mit H und mit Metallen.

Der Aethylwasserstoff ($C^4H^5 + H$) ist ein farbloses Gas, welches dem nachher zu beschreibenden Alkoholradikal Methyl ausserordentlich ähnlich ist, so dass es mehrere Chemiker für damit identisch erklärt haben. Es wird wie dieses unter einem Druck von 20 Atmosphären noch nicht flüssig, von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt, dagegen von absolutem Aethylalkohol aufgelöst. Frankland suchte aus seinem Verhalten zu Chlor seine Verschiedenheit von dem ihm procentisch gleich zusammengesetzten Methyl nachzuweisen, doch ist dieses Verhältniss noch nicht sicher aufgeklärt.

Es erzeugt sich der Aethylwasserstoff häufig neben Aethyl, indem 2 Atome des letzteren in Aethyl-H und in ölbildendes Gas zerfallen:

$$2(C^4H^5) = \begin{matrix} C^4H^6 \\ C^4H^4 \end{matrix}$$

so findet es sich bei der Zersetzung von Jodäthyl im Sonnenlicht (unter Gegenwart von Quecksilber) neben dem Aethyl; dann entsteht es durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser in besonderer Menge; endlich ist nach Frankland's neuesten Versuchen das Gas, welches durch Kalium aus Cyanäthyl entsteht nicht Methyl, sondern C^4H^6.

Es sind in der jüngsten Zeit einige höchst merkwürdige Metallverbindungen

---

[1]) Die Salze des Aethylsulfhydrats werden auch Mercaptide genannt; die Alkalisalze sind löslich in Wasser und Alkohol, die Mercaptide der schweren Metalle unlöslich und meist gelb gefärbt, durch Behandlung mit SH werden sie in Schwefelmetall und Aethylsulfhydrat zerlegt.

des Aethyls entdeckt worden, welche, wie Frankland gezeigt hat, wahrscheinlich als complexe organische metallhaltige Radikale, nach Art des später zu erwähnenden Kakodyls, sich verhalten dürften. Es sind dieses das Zinnäthyl (Stannoäthyl), worüber noch jede nähere Angabe fehlt, das Zinkäthyl und das Stibäthyl; ohne Zweifel existirt auch ein Arsenäthyl. Dieselben sind sehr dünnflüssige, flüchtige Flüssigkeiten, mit stark leuchtender Flamme brennbar; das Stibäthyl verhält sich jedenfalls als ein ächtes Radikal, welches ganz nach Art von Elementen mit anderen Elementen Verbindungen eingeht; die anderen sind wohl demselben darin ähnlich.

Das Zinkäthyl $3(C^4H^5Zn)$ bildet sich, wenn das früher beschriebene Jodäthyl in der Hitze und in geschlossenen Röhren auf Zink einwirkt; die schon früher erwähnte krystallinische Substanz, welche hiebei neben Aethyl und anderen Gasen entsteht, liefert bei der Destillation in einem mit H gefüllten Apparat eine farblose, widrig riechende Flüssigkeit, welche an der Luft mit grünlichblauer Flamme unter Entwicklung einer dicken Wolke von Zinkoxyd verbrennt; sie enthält Zinkäthyl; ihr Dampf scheint giftig zu seyn. Frankland.

Das Stibäthyl $^3(C^4H^5) + Sb$ ist dem Antimonwasserstoff analog (SbH^3), in welchem 3 H durch $3\,C^4H^5$ ersetzt sind. Man gewinnt es aus Chlor- oder Jodäthyl durch Antimonkalium, wobei letzteres in grossem Ueberschusse angewandt werden muss. Es ist ein wasserklares, höchst dünnflüssiges, stark Licht-brechendes Fluidum, von zwiebelartigem Geruch. An der Luft bildet es zuerst einen dicken Rauch, hernach entzündet sich dieser und brennt mit blendend weisser Flamme. Es ist schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Mit concentrirter Salpetersäure verbrennt es prachtvoll. Es siedet bei 158°. An Verbindungsfähigkeit übertrifft es, das Kalium, das Kakodyl und die Haloide ausgenommen, alle anderen Körper. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit O, S, Se und den Salzbildnern unter Wärmeentbindung; 1 At. Stibäthyl verbindet sich je mit 2 Atomen dieser Elemente. Unter gewissen Umständen treten übrigens 2 At. Aethyl aus ihm aus und es entsteht einfach Aethylantimon ($C^4H^5 + Sb$), ein neues Radikal, welches sich mit 5 At. eines anderen Elements verbinden kann. Löwig und Schweitzer, die Entdecker dieser interessanten Körper, nennen letzteres Aethylstibyl.

Das reine Stibäthyloxyd ($C^{12}H^{15}Sb + O^2$) ist eine zähe, wasserhelle, amorphe Masse, in Wasser und Weingeist leicht löslich; stark bitter, nicht giftig; nicht flüchtig. Durch Kalium wird es zu Stibäthyl reducirt. Es verhält sich ganz wie eine unorganische Basis, welche selbst mit den stärksten Säuren krystallisirbare Salze liefert (mit 2 Atom Säure).

Schwefelstibäthyl ($C^{12}H^{15}Sb + S^2$) bildet ausgezeichnete silberglänzende Krystalle von mercaptanähnlichem Geruche und bitterem Geschmack. In Wasser und Weingeist leicht löslich, schmilzt es über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit. Seine wässrige Lösung fällt die schweren Metallsalze als Schwefelmetalle, und es eignet sich daher am besten zur Darstellung der Stibäthyloxydsalze. Ganz analog ist das Selenstibäthyl.

Mit Jod verbindet sich das Stibäthyl so energisch, wie das Kalium. Das Jodstibäthyl bildet farblose Nadeln von bitterem Geschmack. Das Chlorstibäthyl ist eine farblose Flüssigkeit ($C^{12}H^{15}Sb + Cl^2$), von Terpentingeruch und bitter. Löwig und Schweitzer.

e. Der Aldehyd des Aethylalkohols und die Aldehyde im Allgemeinen.

Aldehyd heisst, wie schon im Eingang bemerkt wurde, ein Alkohol, dem 2 At. seines Wasserstoffs (aus dem Radikal) entzogen worden sind, daher *Alkohol dehydrogenatus*. In dem Aldehyd der Aethylgruppe ist diesem nach das Radikal (C^4H^5) Aethyl nicht mehr enthalten, sondern es ist daraus ein einfacheres, um 2 At. H ärmeres Radikal entstanden, das Acetyl (C^4H^3), dessen Oxydhydrat ($C^4H^3O + HO$) der Aethylaldehyd ist.

Der Hauptcharakter der ächten Aldehyde liegt 1) eben in ihrer Beziehung zu einem bekannten Alkohol, von dem sie sich durch einen Mindergehalt von 2 At. H unterscheiden, 2) in ihrer Beziehung zu einer bestimmten Säure, die (als Hydrat) nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff von dem entsprechenden Aldehyd verschieden ist. (Von den Aldehyden im weiteren Sinne ist der entsprechende Alkohol noch nicht bekannt, vielleicht existirt er auch nicht einmal von allen, dagegen ist auch von ihnen die eben erwähnte Beziehung zu einer eigenthümlichen Säure nachgewiesen). Die Aldehyde sind ausgezeichnet: durch ihre grosse Neigung zur höheren Oxydation (Säurebildung), daher sie beim Erwärmen mit Silberoxydlösungen Silber metallisch abscheiden; ferner dadurch, dass sie mit kaustischer Kalilösung sich rothbraun färben, wobei die Bildung eines braungefärbten Harzes statt hat (Aldehydharz); endlich dadurch, dass sie mit Ammoniak krystallinische Verbindungen liefern (Aldehydammoniak).

Von ganz besonderem Interesse sind eine Reihe von complicirten Verbindungen und Metamorphosen, die bis jetzt wenigstens an einigen Aldehyden schon mehr oder weniger sicher nachgewiesen sind und wahrscheinlich mit der Zeit als auf alle ächten Aldehyde ausgedehnt erwiesen werden dürften. Wir meinen

1. die Verbindungen des Aldehydammoniaks mit SO^2, von der allgemeinen Formel: schwefligsaures Ammoniak + schwefligsaures Aldehyd

$$SO^2 NH^3 + SO^2 \text{ Aldehyd}.$$

Die bis jetzt bekannten, hierher gehörigen Beispiele sind einander homolog und heissen:

Taurin und das ihm isomere SO^2 Acetaldehydammoniak: $NH^3SO^2 + SO^2C^4H^3O + HO$
schwefligsaures Oenanthylaldehydammoniak . . . $NH^3SO^2 + SO^2C^{14}H^{13}O + HO$
schwefligsaures Caprinaldehydammoniak . . . . $NH^3SO^2 + SO^2C^{20}H^{19}O + HO$.

Vergleiche über diese Körper das Taurin und das Rautenöl.

2. Die Zersetzungen der weingeistigen Lösungen der Aldehydammoniake mit SH, siehe hierüber Thialdin.

3. Die Umwandlungen des Aldehydammoniaks durch Blausäure unter Einfluss von Säuren. Das Nähere hierüber s. beim Alanin.

Man bezeichnet die Aldehyde bis jetzt dadurch, dass man den Namen des Alkohols oder besser der Säure, denen sie entsprechen, vor das Wort Aldehyd anfügt, z. B. Aethylaldehyd oder Acetylaldehyd. Letztere Benennung ist aus zwei Gründen zweckmässiger; erstens weil dann auch die Aldehyde im weiteren Sinne in der Bezeichnung damit gleichförmig würden, da man deren Alkohol nicht, wohl aber deren Säure kennt; zweitens noch desshalb, weil auch die ächten (Alkohol-) Aldehyde nicht immer allein aus Alkoholen ihren Ur-

sprung nehmen, sondern ziemlich häufig als Oxydationsprodukte anderer Stoffe, z. B. von Proteïnkörpern auftreten, während sie mit den correspondirenden Säuren durchaus immer in nächstem Zusammenhang stehen.

Uebrigens könnte man die Aldehyde auch mit den reinen Aethern vergleichen; sie wären Aether, in welchen 1 At. H austreten und durch 1 At. O ersetzt gedacht werden kann; so ist der Acetaldehyd $C^4H^4O^2$.

das Aethyloxyd C^4H^5O.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Aldehyde gehen wir an die Schilderung der bestgekannten Species unter den Aldehyden, nämlich des Acetaldehyds, an dem sich ein Musterbild der übrigen, weniger im Einzelnen studirten, Aldehydarten entwerfen lässt.

Acetaldehyd, der gewöhnliche Aldehyd. Er entsteht aus dem Aethylalkohol und einzelnen seiner Ableitungen, ausserdem bei der Behandlung von Proteïnkörpern, von Milchsäure u. A. mit energischen Oxydationsmitteln. Aus dem Aethylalkohol können durch mancherlei oxydirende Einflüsse 2 At. H austreten, wodurch eben der Acetaldehyd entsteht:

$C^4H^5O + HO$ Aethylalkohol.
$- H^2$.
$C^4H^3O + HO =$ Acetaldehyd oder Acetyloxydhydrat.

So wird er durch Destillation von Alkohol mit sauerstoffabgebenden Materien, z. B. Braunstein und Schwefelsäure, durch den Contact von Platinmohr, auch durch andere Verwesungs-Fermente im ersten Stadium der Essigbildung erzeugt. Auch Chlor liefert im Anfange seiner Einwirkung auf Alkohol Aldehyd, indem es mit 2 Atom H desselben Salzsäure bildet. Er ist eine farblose, ätherähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 21⁰ siedet, von 0,79 spec. Gewicht, neutral, mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, sehr brennbar. Schon beim blossen Stehen an der Luft wird er zur Acetylsäure, Essigsäure:

$C^4H^3O + HO$ Acetaldehyd.
$+ 2O$.
$C^4H^3O^3 + HO$ Essigsäurehydrat.

Wahrscheinlich bildet er überall, wo der Aethylalkohol zur Essigsäure wird, die erste Zwischenstufe, und der erfrischende Geruch mancher Essige mag neben Essigäther öfters auch von Aldehydspuren herrühren. Fehlt es bei der Essigbereitung (s. alsbald nachher) an dem genügenden Luftzutritt, so erleidet man wegen der Flüchtigkeit dieses ersten Oxydationsproduktes des Alkohols häufig namhaften Verlust. — Seine Dämpfe scheinen beim Einathmen dem Aether ähnlich zu wirken, erregen aber daneben noch Brustkrampf und Bangigkeiten. — Die Leichtigkeit, mit welcher der Acetaldehyd beim Erwärmen das Silberoxyd reducirt, hat Veranlassung gegeben, ihn zum Versilbern anzuwenden. Seine Verharzung mit Kalihydrat ist Ursache der rothbraunen Färbung älterer alkoholischer Kalilösungen *(Tinctura Kalina)*, indem sich hier aus dem Alkohol allmählig etwas Aldehyd bildet. Das Acetaldehydharz ist im reinen Zustande ein orangegelbes Pulver; im unreinen hängt ihm etwas flüchtiges Oel an; es ist etwas in Wasser, ziemlich in Alkohol, aber kaum in Alkalien löslich; neben ihm entsteht immer etwas Essigsäure und Ameisensäure.

Das Aldehydammoniak ($C^4H^3O + HO + NH^3$) wird zur Reindarstellung

des Acetaldehyds verwendet; wenn man nämlich das Destillat, welches man durch Erhitzen von 40 Th. Weingeist (von 80%), 6 Th. Braunstein und 4 Th. Wasser erhalten hat, mit dem doppelten Gewicht Aether vermischt, und dann Ammoniakgas einleitet, so fällt eine krystallinische Substanz, Acetaldehydammoniak, nieder, während Alkohol, Aether und andere Beimengungen flüssig bleiben. Die Krystalle sind farblos, glänzend, verflüchtigbar, in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich. Durch Erhitzen mit wasserhaltiger SO^3 geben sie Aldehyd, dessen Wasserbeimengung durch Destillation über Chlorcalcium entfernt wird.

Es existiren einige dem Aldehyd isomere oder polymere Körper, von welchen der eine bei gewöhnlicher, der andere in niederer Temperatur krystallinisch erscheint; beide entstehen aus dem Aldehyd ohne genau bekannte Ursache. (Metaldehyde). Wenn man Aldehyd mit Mineralsäuren mengt, so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche den Aldehydgeruch und dessen Mischbarkeit mit Wasser verloren haben, aber auch dem Aldehyd isomer sind.

Durch Schwefelwasserstoff erhält man aus wässerigem Aldehyd ein nach Knoblauch riechendes schweres Oel, in welchem der O des Acetaldehyds durch Schwefel ersetzt, und überdiess SH gebunden ist; es ist eine Art Aldehydmercaptan (s. S. 200) Weidenbusch.

f. Die Säure der Aethylgruppe.

Das Radikal Acetyl, das durch Entziehung von 2 At. H aus dem Aethyl entstanden ist, scheint sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden zu können. $C^4H^3O + HO$ ist, wie wir schon gesehen haben, der Acetaldehyd; ob auch das erste Acetyloxyd ohne Hydratwasser bestehen kann, ist noch nicht sicher ausgemittelt; doch soll Kalium mit Acetyloxydhydrat zusammengebracht, dieses Oxyd (AcO) entstehen lassen.

Das zweite Oxyd des Acetyls ist ebenfalls nur als Hydrat, und selbst als solches sehr wenig bekannt. Es ist die sogenannte Lampensäure, acetylige Säure $C^4H^3O^2 + HO$. Sie soll beim Erwärmen gewisser leicht reducirbaren Metalloxyde mit Aldehyd entstehen, wobei ein Theil des Metalls als solches sich abscheide, ein anderer mit dem höher oxydirten Aldehyd als acetyligsaures Salz in Lösung bleibe. Ausserdem erzeugt sich Lampensäure beim Erhitzen von Platindraht in Weingeist- oder Aetherdampf, neben Aldehyd auch bei schlechtbrennenden Weingeistlampen, daher ihr Name. Sie scheint immer von Essigsäure begleitet zu seyn, soll farblos, flüssig, stechend riechend und stark sauer seyn, und viele Metalloxyde beim Erhitzen reduciren, so dass Daniell in ihr, übrigens irriger Weise, Ameisensäure vermuthete.

Die der Aethylgruppe charakteristische Säure ist das dritte Oxyd des Acetyls, die Acetyl- oder Essigsäure.

Essigsäure, $\bar{A}$ *(acidum aceticum)* $C^4H^3O^3 + HO$.

Wir haben schon bei den Aldehyden gesehen, dass dieselben nicht ausschliesslich nur aus dem ihnen entsprechenden Alkohol, sondern auch zuweilen aus ganz anderen Stoffen gewonnen werden können; diese Thatsache findet bei den den einzelnen Alkoholen entsprechenden Säuren noch in viel ausgedehnterem Maasse statt. So entsteht die für die Aethylgruppe bezeichnende Essigsäure zwar

hauptsächlich aus Aethylalkohol, doch ausserdem noch bei sehr mannigfachen Zersetzungsvorgängen anderer Körper; namentlich durch die trockene Destillation von Kohlenhydraten, durch Einwirkung von Kalihydrat auf Cyanmethyl sowie auf manche organische Säuren, die vielleicht als gepaarte Verbindungen von Essigsäure, Kleesäure und anderen einfacheren organischen Säuren sich betrachten lassen (Dumas); bei der Einwirkung von Kali auf Dichloräthylamin (s. die Alkaloide); bei der Behandlung von Proteïnstoffen, von Leim u. A. mit kräftigen Oxydationsmitteln; in besonderer Menge noch bei der Gährung von Meeralgen (z. B. *Fucus vesiculosus*) mit Wasser und etwas Kalk, am besten bei einer Temperatur zwischen 32 und 35⁰. Stenhouse. Verschiedene aus Aethylalkohol abgeleitete Stoffe geben ebenfalls häufig Essigsäure. Beim Keimen soll Essigsäure entstehen (durch Oxydation von Kohlenhydraten des Saamens?). In vielen Pflanzen kommen essigsaure Salze vor (Vauquelin), und manchmal wurde sie auch schon in thierischen Flüssigkeiten aufgefunden, so im Harn, im Leberthran u. A.

Nach seiner Zusammensetzung schliesst sich das Essigsäurehydrat der bei den Fettsäuren speciell erörterten Säurenreihe $C^n H^n + O^4$ an, es ist nämlich $C^4 H^4 O^4$ und bildet das oberste Glied derjenigen Säuren dieser Reihe, die gar keine physikalische Uebereinstimmung mit fetten Substanzen zeigen; das unterste Glied ist die Ameisensäure.

Auch als saures Kohlenhydrat, analog der Milchsäure, Chinasäure, lässt sich die $\bar{A}$ betrachten. — Manche Wahrscheinlichkeitsgründe sprechen dafür, dass $\bar{A}$ eine mit Methyl gepaarte Kleesäure sey, $C^2H^3 + C^2O^3 + aq$; es kann nämlich aus essigsaurem Ammoniak Cyanmethyl, und aus dieser Substanz wieder ersteres Salz gewonnen werden; ferner zerfällt die $\bar{A}$ im Kreise des galvanischen Stroms in Methyl und CO^2.

Die völlig reine Essigsäure ist eine farblose, stark riechende, ätzend saure Flüssigkeit, die bei $+ 4^0$ zu blättrigen Krystallen erstarrt, welche dann erst bei $+ 16^0$ wieder schmelzen. Ohne Hydratwasser kann sie für sich nicht bestehen. Sie siedet bei 120^0, und ihr Dampf brennt angezündet mit blauer Flamme. Mit Wasser, Alkohol, Aether und manchen ätherischen Oelen mischt sie sich nach allen Verhältnissen. Mit Wasser bildet sie wahrscheinlich mehrere Verbindungen; hieraus erklärt sich am ungezwungensten die sonst kaum begreifliche Erscheinung, dass ihr einfaches Hydrat, und wieder eine $\bar{A}$, die 10 At. Wasser aufgenommen hat, dasselbe specifische Gewicht besitzen, so dass durch letzteres die Stärke der $\bar{A}$ in keiner Weise angegeben ist. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich, wie die der meisten organischen Säuren, bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Die essigsauren Salze sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisirbar; nur das essigsaure Wolfram- und Molybdänoxydsalz sind unlöslich, das Silber- und Quecksilberoxydulsalz schwer löslich. Mit Schwefelsäure entwickeln sie beim Erwärmen Essiggeruch, mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, den lieblichen Essigäthergeruch. Das Silber- und Quecksilbersalz wird bei geringem Erwärmen durchaus nicht reducirt (Unterschied von der Ameisensäure). Durch trockene Destillation vieler essigsauren Salze entsteht das Aceton (siehe über die Körper dieser Art S. 174), d. h. eine in manchen Beziehungen dem Aethylalkohol nicht unähnliche Flüssigkeit, die bei 55^0 siedet, und nach ihrer

einfachsten Formel C^3H^3O ist; nach Kane ist sie eine Alkoholart, worüber am Schlusse dieser Familie die Rede seyn soll.

Der Essig ist wesentlich eine durch Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber gewöhnlich noch andere Stoffe beigemengt sind, die, je nach dem Material, aus welchem der Essig bereitet worden, verschieden sind. Seine Haupteigenschaften verleiht dem Essig aber die Essigsäure, von welcher er gewöhnlich 2—3% enthält. Durch die übrigen Beimengungen erhält der Essig seine Färbungen, und gewisse Geruchs- oder Geschmacksabänderungen. Seine Prüfung wird nach der Beschreibung der Darstellung des Essigs und der Essigssäure besprochen werden.

Die Bereitung der Essigsäure (und damit auch des Essigs) im Grossen, beruht auf zweierlei Hauptmethoden, nämlich *αα*) der Verwesung von verdünntem Alkohol und solchen enthaltenden Flüssigkeiten, *ββ*) auf der trockenen Destillation des Holzes.

αα. Essigsäurebildung aus Alkohol.

Sie besteht wesentlich in einem Oxydationsprocesse, in welchem zwei Perioden unterschieden werden müssen, wenn sie gleich in der Praxis gewöhnlich einander begleiten und unmerklich in einander verfliessen. Die erste Periode ist die der Wasserstoffentziehung, indirekten Oxydation, wobei der Acetaldehyd entsteht; die zweite ist die der direkten Oxydation, wobei der Aldehyd noch 2 At. Sauerstoff aus der Luft nimmt.

$C^4H^5O + HO$ wird zuerst
$C^4H^3O + HO$, und nachher
$C^4H^3O^3 + HO$.

Wir haben schon beim Acetaldehyd gesehen, dass die Entwasserstoffung des Alkohols auf verschiedene Weise durch rein chemisch wirkende Agentien erreicht werden kann. Bei der hier zu besprechenden Bildung von Essigsäure aus Alkohol ist dieses nicht der Fall, sondern man bedient sich als wohlfeilsten Oxydationsmittels für letzteren des O der Luft; dieser wirkt aber bei gewöhnlicher Temperatur auf reinen wie auf wässerigen Alkohol nicht ein, wohl aber bei Betheiligung gewisser dritter Substanzen, die hier ganz die Rolle eines Ferments übernehmen. Sie bewirken durch ihre blosse Gegenwart oder ihre eigene Umsetzung das Zerfallen des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff, wobei aber zum Unterschied von den reinen Gährungsvorgängen der O der Luft alsbald auf die Gährungsprodukte oxydirend einwirkt, nämlich mit 2 At. H Wasser, und dann mit dem Aldehyd Essigsäure bildet.

Die Bedingungen dieser Verwesung des Alkohols sind: Wasser, Luft, eine dritte Substanz (Ferment) und eine Temperatur zwischen 12 und 35°; der Luftzutritt hat hiebei natürlich den Process nicht nur einzuleiten, sondern auch fortzuführen. Das Verwesungsmaterial schliesst in der Form, in welcher es gewöhnlich zur Essigbereitung angewandt wird, schon das Ferment ein, so bei Bier, geringen Weinen, Obstmost u. A. Die geeignetste Temperatur dabei ist die zwischen 20 und 35°. Hierauf beruht das altherkömmliche Verfahren, alkoholhaltige Getränke von geringem Werthe auf langsame Art in Essig überzuführen, eine Ueberführung, die bei solchen Flüssigkeiten oft genug ohne alles äussere Zuthun,

ja gegen den Willen der Besitzer stattfindet. Abschliessen der Luft, Gegenwart von leicht oxydablen Substanzen, wie schweflichter Säure, Ausscheidung der zur Fermentbildung geneigten organischen Stoffe und sofort, dienen in letzteren Fällen dazu, das Sauerwerden jener Flüssigkeiten zu verhindern oder zu verzögern; die entgegengesetzten Umstände, in zweckmässiger Weise herbeigeführt, befördern natürlich die Essigbildung.

Von den Essigfermenten sind die meisten organischer Natur, und diese bestehen wohl grösstentheils in sich umsetzenden Proteïnstoffen, vielleicht auch in sich zersetzender Holzfaser. Von den unorganischen ist der Platinmohr hervorzuheben, der mit Weingeistdampf und feuchter Luft in Berührung, ersteren rasch in Aldehyd und Essigsäure umwandelt. Hobelspäne, Pflanzeneiweiss, Hefe, Essig selbst, vegetabilische Abfälle verschiedener Art sind Beispiele der gewöhnlicheren organischen Essigfermente.

Die Methode der Schnellessigfabrikation gründet sich auf eine der Theorie angemessenste, möglichst vervollkommnete Anwendung aller der Mittel, welche die Alkoholverwesung schnell und vollständig erreichen lassen. Man bringt dabei einen gehörig verdünnten Weingeist bei in kleinem Raume thunlichst vergrösserter Oberfläche mit der atmosphärischen Luft in Berührung, und verwendet zur Herstellung der grossen Berührungsfläche eine Substanz, die im feuchten Zustande gerade auch das Essigferment bildet; zugleich wird für die geeignete Temperatur möglichst Sorge getragen. Wagenmann's sinnreicher Apparat, der sich zugleich durch ziemliche Wohlfeilheit auszeichnet, erreicht die angegebenen Bedingungen auf folgende Weise: Man wählt 6—8 Fuss hohe Fässer, die innerhalb, 2 Zoll über dem gewöhnlichen Boden, noch einen zweiten durchlöcherten Boden haben. Auf dem letzteren werden mit Essig durchtränkte reine Buchenholzspäne gelinde eingedrückt, bis das Fass nahezu voll ist. Statt des oberen Bodens wird in das Fass ein cylindrischer Behälter eingefügt, dessen Boden viele feine Löcher enthält; diese sind mit Bindfäden ausgefüllt, welche oberhalb einen Knoten haben, damit sie nicht durchfallen, und dazu dienen, den zuoberst aufgegossenen Weingeist langsam in das Fass zu leiten. 8—12 Zoll vom unteren Boden sind an den Seitenwandungen des Fasses Löcher eingebohrt, in welchen kurze, in rechtem Winkel nach aufwärts gebogene Glasröhren stecken; durch sie strömt die äussere Luft ein, und die Aufwärtsbiegung der Glasröhren verhindert das Ausfliessen. In dem siebförmigen Boden des oben angebrachten Cylinders befinden sich einige offene aufrechte Glasröhren eingesteckt, welche noch in das Fass reichen, aber über die Flüssigkeit hinaus in die Luft münden; sie stellen das Kamin des Apparates dar, indem die an Sauerstoff verarmte und erwärmte Luft aus dem Innenraume des Fasses durch sie entweichen kann. Doch fand Knapp, dass von dem einströmenden O der Luft kaum $^1/_{10}$ verbraucht wird, $^9/_{10}$ aber unverändert wieder austreten. In das beschriebenermassen zugerichtete Fass wird nun die sogenannte Essigmischung (z. B. 1 Theil Branntwein von 50$^0/_0$ und 6 Theile Wasser) eingegossen und durchsickern gelassen; die auf dem unteren Boden angekommene Flüssigkeit fliesst hier durch eine Glasröhre aus, und wird mehrmals wieder auf dasselbe Fass oben aufgegossen, bis ihr Weingeist ganz in Essigsäure verwandelt ist. Gewöhnlich ist mit dreimaligem Durchsickern der Essig fertig, was in drei Tagen geschehen kann. Die Temperatur im Innern der Fässer steigt auf 30—40^0, wodurch darin eine Luftströmung von unten nach oben erfolgt; da nun mit dieser Luft Weingeist und Aldehyd verdampft, so hat man in England angefangen, die Luft von oben nach unten mittelst einer Luftpumpe durchzutreiben, und in Wasser zu leiten, welches zur neuen Essigmischung benützt wird.

ββ. Essigsäurebildung durch trockene Destillation des Holzes (Mollerat's Verfahren).

Die bei dieser Operation zuerst übergehende, besonders bei Buchen- und Birkenholz an Essigsäure reiche, wässerige Flüssigkeit ist unter dem Namen roher Holzessig bekannt, und stellt ein Gemisch von Wasser, Holzgeist, Essigsäure nnd brenzlichen Oelen dar. Man sättigt dieselbe mit Kalk, wobei sich derjenige Theil von Brandöl abscheidet, der durch freie Essigsäure gelöst war. Nach Entfernung dieses Oels durch Schaumlöffel wird die unreine Lösung von essigsaurem Kalk bis zu einem specifischen Gewicht von 1,116 abgedampft und mit Glaubersalz (schwefelsaurem Natron versetzt; [1]) es entstehen so essigsaures Natron und schwerlöslicher Gyps; die von letzterem abgepresste Lösung des Natronsalzes wird wiederholt zur Krystallisation abgedampft. Nun werden die gesammelten Krystalle vorsichtig in gusseisernen Kesseln (etwa 24 Stunden lang) geröstet; diese Operation ist der schwierigste Theil der ganzen Darstellung, denn bei zu starkem Erhitzen wird auch das essigsaure Natron zerstört, und bei zu schwachem werden die Brandöle nicht völlig verkohlt, um deren Vernichtung es sich hier doch ganz besonders handelt. Nach dem Erkalten wird das jetzt gereinigte Natronsalz in Wasser gelöst und krystallisirt. Durch Destillation mit Schwefelsäure erhält man daraus eine Essigsäure von beliebiger Stärke; auch kann man das gepulverte essigsaure Natron geradezu mit $^1/_3$ seines Gewichts concentrirter SO^3, die vorher mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden, versetzen, wo sich nach einiger Zeit beinahe alles Glaubersalz als Krystallmehl niederschlägt, und auf der Oberfläche Essigsäure mit etwas Glaubersalz vermischt abscheidet. Diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil, wohl aber die mit freier Schwefelsäure.

Die reine Essigsäure erhält man immer durch Destillation reiner essigsaurer Salze, am besten des Blei- oder Natronsalzes mit Schwefelsäure. Aus 6 Theilen völlig getrockneten Bleizuckers und 8 Theilen rauchender Schwefelsäure gewinnt man durch Destillation den Eisessig, d. h. krystallisirtes Essigsäurehydrat.

Es wurde schon oben der Begriff des Essigs gegeben, und namentlich bemerkt, dass er gewöhnlich nur 2—4% Essigsäurehydrat enthalte. Man prüft ihn auf seinen Gehalt an Säure, nach dem sich sein Werth bestimmt, durch Ausmittelung der Quantität von geglühter Soda, die er sättigt (eine Unze guten Weinessigs soll etwa eine halbe Drachme davon neutralisiren), oder aus der Quantität von Kohlensäure, die er aus doppeltkohlensaurem Natron entbindet (Fresenius und Will). Natürlich ist hiebei vorausgesetzt, dass ihm keine andere Säure betrügerischerweise beigemischt sey, worauf also vorher untersucht werden muss. Bei der Prüfung auf zugesetzte Schwefelsäure ist zu bedenken, dass der Essig meist von Natur Spuren von schwefelsauren Salzen enthält, so dass eine Trübung mit Chlorbaryum noch keinen Zusatz jener Mineralsäure erweist. Böttcher empfiehlt daher die Prüfung mit Chlorcalcium; die Menge der natürlich im Essig oft vorhandenen schwefelsauren Salze ist so gering, dass der hiebei entstehende Gyps gelöst bleibt; dagegen findet dieses nicht mehr statt, wenn Schwefelsäure zugemischt worden war, wo also eine Trübung entsteht. Schwefelsaure Salze im Essig (z. B. etwas Glaubersalz von der Bereitung der Essigsäure aus Holzessig herrührend) sind nicht nachtheilig, wohl aber freie Schwefelsäure; diese erkennt

[1]) Es wird dieser Umweg zur Bereitung von essigsaurem Natron nur desshalb eingeschlagen, weil die Soda oft zu theuer käme.

man als solche, indem man den Essig mit einigen Zuckerkrystallen auf dem Wasserbad abdampft, wo nur durch freie Schwefelsäure eine Schwärzung entsteht. Andere Mineralsäuren werden selten zur Essigverfälschung benützt, und sind durch ihre bekannten Reagentien leicht zu ermitteln.

Die vom Bereitungsmaterial herrührenden organischen Materien und Salze im Essig sind natürlich verschieden, je nachdem er aus Bier, Wein oder Obstmost gewonnen wurde, daher man den Bier-, Wein- und Mostessig unterscheidet. Zuweilen versucht man einen schwachen Essig durch Zusatz von scharfen Pflanzenstoffen zu verbessern, z. B. von Seidelbast; man entdeckt diesen Betrug durch Sättigen der Säure mit Soda und Abdampfen, wo der Rückstand nicht scharf, sondern bloss mild salzig schmecken darf. Zufällige Verunreinigungen mit Metallgiften deutet am besten Schwefelwasserstoff an. — Durch Erzeugung der sogenannten Essigmutter (einer Alge) nimmt im Essig die Essigsäure ab, also ganz im Gegentheil zu einem viel verbreiteten Vorurtheil; er wird schaal; die Essigmutter besteht, wie die Hefe, aus Cellulose und Proteïn (Mulder). Die Anwendung des Essigs ist allbekannt.

Essigsaure Salze. Ihre allgemeinen Kennzeichen sind schon früher angeführt worden; hier sind diejenigen Salze speciell zu erwähnen, welche wissenschaftliches oder praktisches Interesse darbieten.

$\bar{A}NH^4O$. Die wässerige Lösung dieses schwer zu krystallisirenden Salzes wird unter dem Namen „Minderer's Geist" in der Medizin als leicht kühlendes Mittel angewandt. Durch trockene Destillation mit PhO^5 liefert es Cyanmethyl (s. dieses) und HO. Das $\bar{A}KO$ *(Terra foliata tartari)* und das $\bar{A}NaO$ *(Terra foliata tartari cristallisata)* findet eine ähnliche Verwendung wie das $\bar{A}NH^4O$. Das Kalisalz zerfliesst an der Luft, das Natronsalz kann leicht mit 6 At. Krystallwasser in prismatischen Krystallen erhalten werden; es verwittert an der Luft und spielt eine wichtige Rolle in der Darstellung der $\bar{A}$ aus Holzessig, weil es leicht krystallisirt und eine hohe Temperatur (bis 315⁰) ohne Zersetzung aushält, während die Brandöle viel früher verkohlen. Die drei genannten Salze erhält man durch Sättigen der kohlensauren Basen mit Essigsäure. Das $\bar{A}KO$ zerfällt am O-pol des galvanischen Stroms in Methyl und $\ddot{C}$:

$$(KO + C^4H^3O^3) + O = (KO + CO^2) + C^2H^3 + CO^2.$$

Beim Erhitzen des $\bar{A}CaO$ mit Kalkhydrat erzeugen sich CO^2 und Grubengas (Methylwasserstoff) $C^4H^3O^3CaO + CaO\,HO = C^2H^4 + 2\,(CO^2CaO)$.

Essigsaure Thonerde ist sehr leicht löslich und trocknet zu einer gummiartigen, zerfliesslichen Masse ein. Man erhält sie rein durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurer Thonerde, wo unlösliches SO^3PbO entsteht. In der Kattundruckerei dient sie als wichtiges Beizmittel, wird aber gewöhnlich mit Kalisalz verunreinigt angewandt, weil man hier Alaun ($\ddot{S}KO + \ddot{S}^3Al^2O^3 + 24$ Wasser) durch Bleizucker fällt. Essigsaures Manganoxydul und Eisenoxyd werden ebenso benützt.

Mit Bleioxyd bildet die $\bar{A}$ eine Reihe von Verbindungen; die wichtigsten sind der Bleizucker und der Bleiessig. Der Bleizucker ist das neutrale Salz (krystallisirt: $\bar{A}PbO + 3\,HO$) und wird durch Auflösen von feingeriebenem Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten, wobei eher die Säure als Basis etwas vorherrschen darf. Er krystallisirt in langen vierseitigen Säulen (mit 14⁰/₀ Wasser),

die zuckersüss, nachher zusammenziehend schmecken und wie alle löslichen Bleisalze giftig und adstringirend wirken. Er dient zur Darstellung vieler Bleisalze, namentlich mancher Bleifarben. Merkwürdigerweise schlägt Kohlensäure aus einer Bleizuckerlösung etwas Bleiweiss nieder, so dass saures essigsaures Bleioxyd in Lösung kommt. — Der Bleiessig ist dreifach basisches Salz ($\bar{A}$ + 3 PbO) und wird durch Digestion von Bleizuckerlösung mit feingepulvertem Bleioxyd bereitet; die Flüssigkeit reagirt alkalisch und wird mit Vortheil zur Darstellung von CO^2PbO, ausserdem als äusseres Heilmittel benützt (so bei Verbrennungen, Frostbeulen u. A.).

Durch Vermischen mit Brunnenwasser entsteht daraus die sogenannte *Aqua Goulardi*, eine durch kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd weiss getrübte Flüssigkeit, die in der Chirurgie häufige Anwendung findet.

Noch zahlreicher als die Bleisalze sind die essigsauren Kupferverbindungen. Das neutrale Salz erhält man durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen; es schiesst in schönen dunkelgrünen Krystallen mit 1 At. Wasser an, und wird zum Malen unter dem widersinnigen Namen destillirter Grünspan benützt. Essig löst beim Kochen in blanken Kupfergefässen kein Metall auf, wohl aber wenn er bei Luftzutritt längere Zeit darin steht, wo sich Grünspan erzeugt. Manche Vergiftungen (Kupferkoliken) sind auf diese Art entstanden, ja man hat schon grüne mit Essig eingemachte Pflanzentheile absichtlich in Kupfergefässen behandelt, um sie schön grün aufbewahren zu können! — Der Grünspan des Handels ist ein basisches Salz, das nach Berzelius betrachtet werden kann als $\bar{A}$CuO + CuOHO + Krystallwasser, wonach die Hälfte des Kupfers als Oxydhydrat darin vorfindlich ist.

Man gewinnt den Grünspan besonders im südlichen Frankreich, indem man die Traubenhülsen und Stiele in die Essiggährung bringt und dann mit Kupferplatten schichtet; nach 3 — 4 Wochen werden letztere herausgenommen, in Wasser getaucht und einige Tage der Luft ausgesetzt, worauf man die Grünspandecke mit kupfernen Messern abschabt. In anderen Ländern schichtet man Kupferplatten mit in Essig getauchten Tüchern. Der Grünspan enthält oft Unreinigkeiten, die von seiner Bereitung herrühren (Hülsen u. A.), und kommt in einer blaugrünen und einer rein grünen Modification vor. Durch längeres Behandeln mit Wasser zerfällt er in neutrales und noch basischeres schwarzes Salz. Das Schweinfurter Grün ist eine Verbindung von essigsaurem Kupferoxyd mit arsenichtsaurem Kupferoxyd (Scheele'schem Grün) und sehr giftig; man bereitet diese prächtige Farbe, indem man Grünspan mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen in eine kochende Lösung von arseniger Säure einträgt. Es kommt im Handel in sehr vielen Nuancen vor, je nachdem es krystallisirt oder amorph ist (letzteres ist das englische Grün); dann mit gelben Zusätzen (Papageiengrün, Neuwiedergrün). Oft ist auch noch freie arsenige Säure darin, die mit kochendem Wasser daraus gelöst werden kann. Die Anwendung des Schweinfurter Grüns in der Tapetenfabrikation hat oft (durch den arsenikalischen Staub) bedeutende Gesundheitsstörungen der damit beschäftigten Arbeiter zur Folge, und man hat daher mit Recht die Benützung anderer grünen Farben (besonders von unschädlichen Gemischen von Blau und Gelb) an seiner Stelle empfohlen; doch ist keine ebenso prächtige und dauerhafte Farbe bis jetzt bekannt. Die mit jenen Arsenfarben bereiteten Tapeten haben überdiess schon in feuchten Zimmern Erkrankungen hervorgebracht; es scheint durch die Vermoderung solchen Tapetenmaterials eine flüchtige Arsenverbindung, wahrscheinlich Arsenwasserstoff frei zu werden. Es versteht sich von selbst, dass weder Grünspan noch

Schweinfurter Grün für Conditor- oder Kinderspielwaaren als Färbmittel verwendet werden dürfen.

Essigsaures Quecksilberoxydul krystallisirt in glimmerartigen Schuppen und löst sich in 33 Theilen Wassers; essigsaures Silberoxyd, das perlmutterglänzende Krystalle bildet, löst sich erst in 100 Theilen Wassers.

Essigäther ($\bar{A}$ AeO). Findet sich vielleicht in einigen edlen Obstsorten und Weinen gebildet, spurweise auch in dem aus Alkohol gewonnenen Essig. Man bereitet ihn durch Destillation von 16 Th. entwässerten Bleizuckers, $5\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und $4\frac{1}{2}$ Th. Weingeist. Durch Schütteln mit Wasser, kohlensaurem Natron und endlich durch Destillation über Chlorcalcium wird er rein dargestellt. Er ist eine farblose Flüssigkeit von lieblichem Obstgeruch und brennendem Geschmack; löst sich in $7\frac{1}{2}$ Th. Wassers und ist leicht entzündlich. Physiologisch scheint er wie reines AeO zu wirken. — Der sogenannte Acetal, eine ätherische Flüssigkeit, welche neben Aldehyd und $\bar{A}$ beim Kontakt von Weingeistdampf und Platinschwarz entsteht, ist nach einigen dreifach basischer Essigäther ($\bar{A}$ + 3 AeO); durch längere Einwirkung des Platinmohrs wird er zu Essigsäure. — Ein Gemisch von Essigäther, essigsaurem Eisenoxyd und Weingeist ist die officinelle Klaprothische Eisentinktur.

g. Die wichtigsten Zersetzungs- und Substitutionsprodukte aus der Aethylgruppe.

Der Aethylalkohol und die aus ihm abgeleiteten Körper, wie die Aether, der Acetaldehyd, und auch die Essigsäure erleiden unter Einwirkung kräftiger Agentien mancherlei und oft sehr interessante Umänderungen. Es sind die letzteren im Ganzen von zweierlei Art: entweder bleibt das Radikal Aethyl oder Acetyl dabei unverändert, wenigstens als Typus, d. h. es bleibt eine Atomengruppe C^4H^5 oder C^4H^3, worin übrigens der Wasserstoff ausgewechselt, durch gewisse andere Elemente in äquivalenter Menge ersetzt werden kann; — oder aber es wird das Radikal selbst verändert, es wird ihm Wasserstoff entzogen, ohne dass derselbe wieder ersetzt würde, es entstehen damit Verbindungen von neuen Radikalen; so kann aus Aethyl (C^4H^5) das sogenannte Elayl C^4H^4 hervorgehen (von ἔλαιον, Oel, weil es dem ölbildenden Gase gleich zusammengesetzt ist), ferner C^4H^3 Acetyl. Endlich können unter gewissen Umständen aus den Aethyl- und Acetylverbindungen Körper von der Zusammensetzung des Methyls (C^2H^3) und Formyls (C^2H) erzeugt werden; hiedurch ist zugleich eine merkwürdige Verwandtschaft zwischen dem Aethyl- und dem Methylalkohol ausgesprochen, welche bei der Abhandlung des letzteren Alkohols mehrfach ersichtlich werden wird.

Erster Fall: Substitutionen der Aethyl- und Acetylkörper.

Die Substitutionserscheinungen sind in diesen Körpern so mannigfach und so ausgebildet, dass aus ihnen zum Theil der Ursprung der Typentheorie herzuleiten ist, hauptsächlich aber deren nähere Begründung entnommen wurde. Es können natürlich hier nicht alle die zahlreichen Substitute aufgeführt werden, sondern es wird an einigen besonders auffallenden Beispielen genügen.

Der leichte Salzäther ist Chloräthyl, $C^4H^5 + Cl$; wird er nun unter geeig-

neten Verhältnissen mit Chlor in Berührung gebracht, so erzeugen sich dabei allmählig unter Salzsäurebildung eine ganze Reihe von substituirten Aethern, die alle, so lange sie noch etwas H haben, die grösste Aehnlichkeit mit dem Chloräthyl zeigen, bis zuletzt aller H durch Chlor sich ersetzt findet, wo dann der feste Anderthalbchlor-Kohlenstoff entsteht. Regnault fand, dass in diesen Chlorungsprodukten das specifische Gewicht und der Siedpunkt sich erhöhen, um so mehr, je mehr Chloratome für H-atome eintreten (z. B., während C^4H^5Cl bei 12⁰ siedet, ist der Siedpunkt bei C^4HCl^5 auf 146⁰ gestiegen, und C^4Cl^6 ist ohne Zersetzung nicht mehr flüchtig).

$C^4H^5 + Cl$ geht durch Chloreinwirkung über in

$C^4\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix} + Cl$ (nach Kolbe Acetylchlorür-chlorwasserstoff, d. h. $C^4H^3Cl + ClH$)

$C^4\begin{matrix}H^3\\Cl^2\end{matrix} + Cl$ (oder Acetylchlorid, d. h. $C^4H^3 + Cl^3$)

$C^4\begin{matrix}H^2\\Cl^3\end{matrix} + Cl$ (oder Chloracetylchlorid, d. h. $C^4\begin{matrix}H^2\\Cl\end{matrix} + Cl^3$)

$C^4\begin{matrix}H\\Cl^4\end{matrix} + Cl$ (oder Bichloracetylchlorid, d. h. $C^4\begin{matrix}H\\Cl^2\end{matrix} + Cl^3$)

C^4Cl^6 (oder Trichloracetylchlorid, d. h. $C^4Cl^3 + Cl^3$).

Von einigen der genannten Zwischenprodukte ist, wie aus der obigen Nebeneinanderstellung von zweierlei Ansichten schon einleuchtet, die Konstitution zweifelhaft, und wir heben diese Fälle besonders desshalb hervor, weil sie auch sonst bei den Substitutionserzeugnissen mannigfach vorkommen, und schon zu interessanten Erörterungen Veranlassung gegeben haben. Man kann nämlich bei einigen dieser Substitute mit vielem Grunde fragen, ob in ihnen auch in der That der Typus des Radikals (dessen Atomgruppe) noch in gänzlicher Vollständigkeit existire, oder ob sie nicht in ihrer Konstitution eine wesentliche Aenderung (d. h. Vereinfachung der ursprünglichen Atomgruppe) erlitten haben, und also in dem vorliegenden Falle statt Aethyl nur noch Acetyl (C^4H^3) oder Elayl (C^4H^4) enthalten. Es ist diese Frage um so beherzigenswerther, als wirklich Acetyl- und Elaylverbindungen auch sonst auftreten und dieselben zur Aethylgruppe meist in genetischer Beziehung stehen.

So könnte z. B. C^4HCl^5 angesehen werden: 1) als Aethylchlorürsubstitut: $C^4\begin{matrix}H\\Cl^4\end{matrix} + Cl$

2) als Bichloracetylchlorid: $C^4\begin{matrix}H\\Cl^2\end{matrix} + Cl^3$

Das Elaylchlorid $C^4H^4Cl^2$ wird aus feuchtem ölbildenden Gase gewonnen, welches man mit Chlor zusammenbringt; es ist das sogenannte Oel des ölbildenden Gases, und gibt mit Chlor die ganz gleiche Reihe von Substitutionsprodukten wie das Chloräthyl, indem beide allmählig ihren H theilweise oder ganz gegen Chloräquivalente austauschen können. Im Falle nun das Oel des ölbildenden Gases nicht identisch, sondern bloss isomer mit dem einfach gechlorten Chloräthyl ist, so ist wahrscheinlich auch die ganze Reihe der beiderseitigen entsprechenden Substitute nicht identisch, sondern nur gleich zusammengesetzt. Für den angeregten Fall ist es Regnault wirklich gelungen, chemische Verschiedenheiten zwischen den gleich zusammengesetzten aber metameren Chlorsubstituten verschiedenen Ursprungs zu erweisen; er hat nämlich gefunden, dass die aus dem Chloräthyl abgeleiteten gechlorten Produkte an Kalium oder eine weingeistige Kalilösung kein Chlor abgeben, während die aus

dem ölbildenden Gase abgeleiteten, entsprechenden Chlorverbindungen dieses thun, Chlorkalium bilden, und dadurch zu C^4H^3Cl, $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3 werden, also den Typus des Elayls (C^4H^4) beibehalten.

Für den Aethylalkohol selbst sind noch keine Substitute bekannt. Ob das gechlorte Aethyloxyd ($C^4H^3Cl^2O$) noch seinen Aethyltypus behaupte, ist sehr zweifelhaft; wahrscheinlich enthält es nicht mehr Aethyl, sondern Acetyl (C^4H^3), indem es mit Wasser Essigsäure (Acetylsäure) liefert. — Bei den Substitutionen der sauerstoffsauren Aetherarten scheint dagegen die Constitution oft nicht wesentlich verändert zu werden, obgleich es bis jetzt nicht gelungen ist, sie nach Analogie der Chloressigsäure wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückzuführen; es scheint durch die Substitution der Zusammenhang ihrer Bestandtheile so gelockert, dass es nur eines schwachen Anstosses (durch Wärme, Alkali, Weingeist) bedarf, um eine wesentliche Aenderung in der Gruppirung zu erzielen (Kolbe). Ein werkwürdiges Beispiel gechlorter Aetherarten ist:

$C^4Cl^5O + C^4Cl^3O^3$ (Perchloressigäther) entsprechend:

$C^4H^5O + C^4H^3O^3$ (Essigäther).

Das aus dem Aethyl abgeleitete, bis jetzt noch nicht isolirte Radikal Acetyl liefert durch Substitution drei neue sekundäre Radikale, deren Eigenschaften denen des Acetyls analog seyn müssen, da ihre Verbindungen den entsprechenden Acetylverbindungen sehr ähnlich sind:

Acetyl	C^4H^3	Acetyloxydhydrat	C^4H^3O+HO	Acetylsäure	$C^4H^3O^3+HO$
Chloracetyl .	C^4H^2	Chloracetaldehyd	C^4H^2O+HO	Monochloracetylsäure	$C^4H^2O^3+HO$
	Cl		Cl		Cl
Bichloracetyl	C^4H	Bichloracetaldehyd	$C^4H\ O+HO$	Bichloressigäure . .	$C^4H\ O^3+HO$
	Cl^2		Cl^2		Cl^2
Trichloracetyl	C^4Cl^3	Chloral	C^4Cl^3O+HO	Chloressigsäure . . .	$C^4Cl^3O^3+HO$
. . . .		Chloraldehyd . . .	C^4Cl^3O+ClO	. . . .	

Wir betrachten die interessantesten dieser Substitute in dem Folgenden etwas ausführlicher.

In den meisten anderen analogen Fällen von gleichzusammengesetzten Chlorungsprodukten aus verschiedenen Radikalen ist es noch nicht geglückt mit Sicherheit zu bestimmen, ob sie isomer (eigentlich metamer) oder aber identisch sind. Zuweilen lassen Differenzen im Siedpunkt oder im specifischen Gewicht die Frage zu Gunsten der Metamerie entscheiden, z. B.

gechlortes	spec. Gew.	Siedp.		spec. Gew.	Siedp.
Chloräthyl (C^4H^4Cl)Cl	1,174	64^0	salzsaur. Chlorelayl ($ClH+C^4H^3Cl$)	1,256	82,5
Acetylchlorid (C^4H^3)Cl^3	1,372	75	salzsaur. Bichlorelayl ($ClH+C^4H^2Cl^2$)	1,422	115

Der Chlorkohlenstoff, das Endprodukt der Chlorung, ist bei gleicher Zusammensetzung auch in seinen Eigenschaften sicher identisch.

Das Chloral[1]) ist, wie aus obigem Schema sich ergibt, ein Acetaldehyd, in welchem der Wasserstoff des Radikals (Acetyl C^4H^3) sich völlig ersetzt findet durch Chlor. Es bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf abso-

---

1) Der sogenannte schwere Salzäther, der in seiner Mischung mit Alkohol officinell ist (Spiritus salis dulcis), ist wahrscheinlich ein Gemenge von Chloral, Aldehyd, Essigäther u. s. w. Man bereitet ihn am einfachsten durch Destillation von viel Weingeist mit einem Chlorgemisch und Rectification über Kalk.

luten Alkohol, wobei zuerst Aldehyd und Salzsäure, später aber gechlortes Aldehyd (oder Chloral) und Salzsäure entstehen.

$(Cl^8 + C^4H^5O + HO)$ gibt zuerst $C^4H^3O + HO$; nachher $C^4Cl^3O + HO$
(und 2 ClH) (und 3 weitere At. ClH).

Merkwürdigerweise erzeugt sich auch Chloral in ansehnlicher Menge, wenn man Stärkmehl, Rohr- oder Traubenzucker mit Braunstein und Salzsäure (also mit einer Chlormischung) destillirt; hier tritt es neben Ameisensäure, Kohlensäure und einem schweren Oele auf. Das Chloral ist eine farblose ölige Flüssigkeit, fast geschmacklos, aber von sehr starkem Geruch; in Wasser, Aether und Weingeist leicht löslich. Auf Papier erzeugt es flüchtige Fettflecken wie die ätherischen Oele. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt es keine Fällung (kein Chlorsilber). Mit wenig Wasser geschüttelt, gesteht es zu einer krystallinischen Masse, dem Chloralhydrat; wird dieses dann nach einigen Tagen mit Wasser zusammengebracht, so verwandelt es sich in einen weissen, dem Chloral isomeren Körper, der aber unlöslich ist. Durch rauchende Salpetersäure geht das Chloral in Trichloracetylsäure über, indem es einfach 2 At. O aus ersterer aufnimmt. Durch Vermischen von Chloralhydrat und Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer, in Wasser unlöslicher Körper ab, das Chloralid, das nach Städeler die Zusammensetzung des Chlorals + CO (Kohlenoxyd) hat, und bei 114⁰ schmilzt. Mit Kalilösung erwärmt, zerfällt das Chloral in Formylsuperchlorid (s. die Methylverbindungen) und in ameisensaures Kali. Mit Brom hat Löwig aus absolutem Alkohol ein Bromal dargestellt, das dem Chloral sehr ähnlich ist.

Der Chloraldehyd ist ein Acetaldehyd, in welchem aller H durch Cl substituirt ist, also auch der H im Hydratwasser (Unterschied vom Chloral). Seine Formel ist: $C^4Cl^3O + ClO$, und Kolbe betrachtet ihn als Trichloracetyl-bioxychlorid, d. h. $C^4Cl^3 + ClO^2$. Er bildet sich als constantes Zersetzungsprodukt der gechlorten sauerstoffsauren Aetherarten bei deren Erhitzung; z. B. aus dem Perchloressigäther:

$$C^4Cl^5O + C^4Cl^3O^3 = 2(C^4Cl^3 + O^2Cl).$$

Wie das Chloral das Chlorsubstitut des Aldehyds, so ist die Chloressigsäure das Chlorungsprodukt der Essigsäure; in beiden Substituten erstreckt sich die Substitution nur auf das Radikal (Acetyl), nicht auf das Hydratwasser der gechlorten Acetyloxyde. Die Chloressigsäure lässt sich nämlich betrachten als $C^4Cl^3O^3 + HO$, Dumas; dagegen erklären sie Berzelius und Kolbe für ein mit C^2Cl^3 gepaartes Kleesäurehydrat: $C^2O^3HO + C^2Cl^3$. Sie wird aus dem Essigsäurehydrat erhalten, indem man auf dasselbe Chlor im Sonnenlicht einwirken lässt, und ist eine krystallinische, farblose, an der Luft zerfliessende, starke Säure, welche auf die Haut ätzend wirkt und sich verflüchtigen lässt. Bis in ihre Salze hinaus zeigt sie manche Uebereinstimmung mit der Essigsäure. Auch ihr Aether ist dargestellt, der aus $C^4H^5O + C^4Cl^3O^3$ besteht, und eine angenehm riechende, bei 164⁰ siedende Flüssigkeit bildet. In ihm können auch die 5 H-atome des Aethyloxyds durch Cl substituirt werden, wodurch der schon früher erwähnte Perchloressigäther entsteht. Sehr interessant ist besonders die Möglichkeit, Chloressigsäure aus Chlorkohlenstoff C^4Cl^6 durch Zusammenbringen desselben mit Wasser im Sonnenlichte zu bereiten; da aus der Chloressigsäure durch Kaliumamalgam gewöhnliche Essigsäure erhalten werden kann (Melsens), so wäre dieses ein Weg, die Essigsäure aus unorganischem

Material zu erzeugen, wenn man den Chlorkohlenstoff, wie oft geschieht, für eine der unorganischen Chemie angehörige Substanz erklären will.

Leblanc hat durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf $\bar{A}$ im zerstreuten Sonnenlichte die Monochloracetylsäure $C^4\begin{matrix}H^2\\Cl\end{matrix}O^3 + HO$ dargestellt, auch scheint eine Bichloressigsäure zu existiren. Die vorher beschriebene Chloressigsäure ist also eigentlich Trichloracetylsäure.

Die sogenannte Sulphessigsäure (Essigschwefelsäure) wird durch wasserfreie SO^3, die man in Dampfform in Essigsäurehydrat einleitet, gewonnen; aber der Name ist nicht bezeichnend für ihre Zusammensetzung, indem sie nicht SO^3, sondern SO^2 und SO^3 enthält, sie ist nämlich nach Melsens $C^4\begin{matrix}H^2\\SO^2\end{matrix}O^3 + \ddot{S} + 2\,aq.$, also eine gepaarte Essigschwefelsäure, in der man sich 1 H durch 1 SO^2 ersetzt denken kann; sie krystallisirt, ist leicht löslich und bildet, wie alle gepaarten Schwefelsäuren mit Baryt, Kalk und Bleioxyd lösliche Salze. L. Gmelin betrachtete sie übrigens als Essigsäure, die mit 2 Atom SO^3 und mit Wasser verbunden ist.

Ein Wort über die Chlorkohlenstoffe dürfte hier vielleicht am zweckmässigsten eingeschaltet werden. Man erhält den C^4Cl^6 am besten, wenn ein langsamer Chlorstrom in Chloräthyl entweder im Sonnenlicht oder in der Siedhitze (Liebig) eingeleitet wird. Nach dem Erkalten setzt er sich in Krystallen ab.

Der anderthalb Chlorkohlenstoff (C^4Cl^6) krystallisirt in wasserhellen geraden rhombischen Säulen, von 2,0 spec. Gew., von der Härte des Zuckers und leicht zu pulvern; er schmilzt bei 160° und siedet bei 182°, wo er sich sublimirt; er ist fast geschmacklos und riecht kampherartig; man hat ihn von London und Berlin aus als ein wichtiges Mittel gegen die Cholera empfohlen.

Der einfach Chlorkohlenstoff C^4Cl^4, der durch Erhitzen aus dem anderthalbfach und auch aus zweifach Chlorkohlenstoff entsteht, ist ein wasserhelles Oel von 1,55 spec. Gew., das bei — 18° noch nicht gefriert (Faraday). Nach Einigen wirkt er abstumpfend auf das Gefühl.

Der zweifach Chlorkohlenstoff entsteht aus Sumpfgas oder aus dem beim Methylalkohol zu beschreibenden Chloroform durch Chloreinwirkung, und bildet eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,56 spec. Gew., die bei 78° siedet. Seine Zusammensetzung ist C^2Cl^4. Er ist unlöslich in Alkohol und riecht kampherartig. Kolbe erhielt ihn, indem er trockenes Chlorgas in Schwefelkohlenstoff, und dann beide Substanzen durch ein glühendes Rohr leitete (wobei das Nebenprodukt Chlorschwefel zerstört wird). Melsens zeigte, dass er sich durch C^2HCl^3, $C^2H^2Cl^2$, C^2H^3Cl in Sumpfgas (C^4H^2) überführen lasse.

Zweiter Fall: Zersetzungen des Alkohols und anderer Aethylverbindungen ohne Substitution.

Hierher ist das Acetaldehyd und die Essigsäure zu rechnen, die wir aber schon ausführlicher besprochen haben. Die Essigsäure liesse sich übrigens auch als ein substituirter Alkohol ansehen, denn dieser ist $C^4H^5O + HO$, und die Essigsäure $C^4H^3O^3 + HO$, d. h. ein Aethylalkohol, aus welchem 2 H herausgenommen und durch 2 O ersetzt sind.

Ausser den Acetylverbindungen sind aber hier noch diejenigen Produkte des Aethylalkohols anzuführen, in welchen dessen Radikal nur um 1 At. H ärmer

geworden ist, und in welchen man ein Radikal Elayl (C^4H^4) oder aber Acetylwasserstoff, $C^4H^3 + H$ (s. unten) voraussetzt. Von diesen haben wir zur Vermeidung von Verwirrungen bisher nicht gesprochen und wollen sie daher jetzt zusammen mit ihren Substituten kurz durchgehen.

Wird Aethylalkohol mit starker Schwefelsäure nicht bloss bis 140⁰ (wo sich AeO bildet), sondern bis 165⁰ erhitzt, so zerfällt er geradezu in ölbildendes Gas und in Wasser: $C^4H^5O + HO = C^4H^4$ und $2HO$.

Diese Zersetzungsweise gab früher die Veranlassung (Dumas und Boullay), in diesem Alkohol ein Radikal (C^4H^4 anzunehmen, dessen zweites Hydrat der Alkohol, dessen erstes Hydrat das Aethyloxyd) $C^4H^4 + HO = C^4H^5O$) darstellen würde; doch ist diese Ansicht wegen der sonstigen Zersetzungsweisen des Aethylalkohols jetzt aufgegeben, um so mehr als in der jüngsten Zeit das Radikal Aethyl isolirt worden ist.

Nach Mitscherlich gelingt die Bereitung des ölbildenden Gases am besten, wenn man die Schwefelsäure so lange mit Wasser vermischt, bis sie bei 160⁰ siedet; sobald sie dann bei fortdauerndem Kochen 165⁰ einhält, wird ein feiner Strahl von 80procentigem Alkohol in sie eingeleitet, mit der Vorsicht, dass der Siedpunkt nahezu derselbe bleibt; unter diesen Verhältnissen bleibt die Flüssigkeit ungefärbt. — Das ölbildende Gas steht wie die oben angeführten Chlorkohlenstoffe, die auch immer aus kohlen- und wasserstoffhaltenden Materialien gewonnen werden, in der Mitte zwischen unorganischen und organischen Verbindungen; gewöhnlich wird es schon in der unorganischen Chemie (besonders wegen seiner Wichtigkeit für die Leuchtgasbereitung) beschrieben, obgleich sich rücksichtlich seines Ursprungs und mancher seiner Eigenschaften mit Grund dagegen Einwendungen machen liessen. Auch ist es neuester Zeit wahrscheinlich geworden, dass das Leuchtgas nicht bloss dem ölbildenden Gas, sondern auch einer Reihe anderer ihm polymerer Gase (C^nH^n) seine Leuchtkraft verdanke, so einem Gehalte an Amylen ($C^{10}H^{10}$), Propylen (C^6H^6) und Butylen (C^8H^8).

Im reinen Zustande ist das ölbildende Gas farblos, von eigenthümlichem widrigem Geruch, erzeugt verdünnt eingeathmet Kopfweh und Schwindel und wirkt rein eingeathmet erstickend. Bei — 100⁰ lässt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit comprimiren. Es brennt mit stark leuchtender Flamme (daher wichtigster Bestandtheil des Leuchtgases), ist in Wasser ziemlich, in Kochsalz weniger löslich; spec. Gew. 0,968. Mit wasserfreier SO^3 verdichtet es sich zu $C^4H^4 + SO^3$ (Magnus). Seinen Namen hat es daher erhalten, dass es sich, mit seinem gleichen Maass Chlor gemischt, zu $C^4H^4 + Cl^2$, einer öligen Flüssigkeit verdichtet. Es spielt sowohl die Rolle eines Radikals als eines Paarlings; so kann es sich mit Elementen und zusammengesetzten Radikalen, auf der anderen Seite auch wieder mit Oxyden verbinden. Mit dem früher beschriebenen Aetherin und Aetherol ist das ölbildende Gas isomer und in mehreren Rücksichten auch sonst nahe verwandt.

Das Oel des ölbildenden Gases (auch Oel der holländischen Chemiker genannt) ist $C^4H^4 + Cl^2$, also Elaylchlorid, und stellt ein farbloses Oel dar von ätherartigem Geruch und süsslich aromatischem Geschmack; 1,24 spec. Gewicht; es siedet bei 84⁰ und verbrennt mit grüner Flamme (wie viele chlorhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen).

Regnault zeigte, dass das ölbildende Gas durch Chlor zwei Reihen von Verbindungen liefert, von welchen die eine der Gruppe C^4H^4 angehört, die andere den Typus des Oels des ölbildenden Gases $C^4H^4Cl^2$ festhält, also ausser C^4 immer

6 At. eines oder zweier Elemente enthält. Die letzten Glieder dieser 2 Reihen sind: für die erste C^4Cl^4, für die zweite C^4Cl^6.

Durch alkoholische Kalilösung wird das Oel des ölbildenden Gases in Chlorkalium und Acetylchlorür verwandelt: $C^4H^4Cl^2 + KOHO = C^4H^3Cl$ und ClK und 2 HO. — Auch Verbindungen des Elayls mit Schwefel, Jod (eine feste krystallinische Substanz), Brom sind bekannt. Sehr eigenthümlich aber ist seine Vereinigung mit Platin. Kocht man fein gepulvertes Platinchlorür mit Alkohol, so erhält man neben Salzsäure, Aldehyd und anderen Produkten Elaylplatin (Zeise). Dieses grauschwarze Pulver besitzt die katalytische Kraft und das Verdichtungsvermögen für Gase selbst in höherem Grade als das feinvertheilte Platin allein; namentlich condensirt es sehr viel O und verbrennt daher beim Erhitzen unter Explosion. Aber auch Verbindungen von Elayl mit Platinchlorür sind dargestellt, welche dann mit anderen Salzen Doppelsalze liefern. Dagegen ist reines Elayloxyd noch nicht bekannt. — Das Elayl könnte übrigens auch als Acetylwasserstoff angesehen werden, da, wie wir im Verlauf sehen werden, manche binäre Radikale (z. B. Amyl, Methyl) die Fähigkeit haben, sich noch mit 1 At. H zu vereinigen; es erklärt sich dann recht schön die Bildung von Acetylverbindungen aus dem Elayl, z. B. durch Substitutionen.

An die Betrachtung des ölbildenden Gases knüpfen wir eine Notiz über ein ihm durchaus homologes Gas, Propylen C^6H^6, dessen Alkohol bis jetzt noch nicht gefunden ist. Dieses Gas entsteht bei der trockenen Destillation einer Reihe von Säuren $C^n H^n O^4$ (von der $\overline{Val}$ bis zur $\overline{Caprin}$) mit Alkalien neben den zugehörigen Acetonen; ausserdem bei der Einwirkung von Rothglühhitze auf den Amylalkohol und die $\overline{Val}$. Es ist dem ölbildenden Gase zum Verwechseln ähnlich, bildet namentlich auch mit Chlor im Lichte augenblicklich ölige Tropfen, aus $C^6H^6Cl^2$ bestehend. Wie das ölbildende Gas gibt es unter der Einwirkung von Chlor zu zweierlei Reihen von ganz verschiedenem Typus Veranlassung, nämlich zu Substituten der Gruppe C^6H^6, und dann zu Substituten der Gruppe $(C^6H^6 + Cl^2)$. Cahours und Reynolds.

Durch diejenigen Zersetzungen, in welchen die Aethyl- oder Acetylkörper zu Verbindungen des Formyls (C^2H) werden, stehen sie in der nächsten Beziehung zu dem Methylalkohol; ein berühmt gewordenes Beispiel für diese Fälle bietet das meist aus Aethylalkohol dargestellte Chloroform dar (s. später).

Zweite Reihe: Methylalkohol und dessen Ableitungen.

Schema:

Alkoholradikal: Methyl,[1]) Me; C^2H^3.
Dessen Oxyd: Methyläther, $C^2H^3 + O$. Holzgeistäther.
Dessen Oxydhydrat: Holzgeist $C^2H^3O + HO$.
Dessen Haloidäther: $C^2H^3 + X$ ($X = 1$ At. eines elektronegativen Radikals).
Dessen Sauerstoffäther: $C^2H^3O + \bar{S}$ ($\bar{S} = 1$ At. Sauerstoffsäure).
Dessen Aldehydradikal: C^2H (Formyl).
Dessen Aldehyd: Formaldehyd $C^2HO + HO$.

---

[1]) Von μεθυ, Wein, und ὑλη, Wald oder Holz, weil Radikal des sogenannten Holzgeistes.

Dessen Säure: Formylsäure $C^2HO^3 + HO$, Ameisensäure.

Endlich Methyl — $1H = C^2H^2$, isomer dem ölbildenden Gase.

a. Das Radikal Methyl C^2H^3.

Dieses einfachste unter den Alkoholradikalen ist bis jetzt auf 2 Methoden *sicher isolirt* worden:

α. Durch *Electrolyse des essigsauren Kalis* (s. S. 209).

β. Durch *Zersetzung des Jodmethyls mittelst Zink*.

Bis vor Kurzem hielt man ein dem Methyl jedenfalls höchst ähnliches Gas, den *Aethylwasserstoff* (s. S. 200) für identisch mit Methyl, und Laurent und Hofmann schreiben dem Methyl die doppelte seiner gewöhnlichen Formel, nämlich C^4H^6 zu, wo es mit Aethylwasserstoff ($C^4H^5 + H$) wenigstens isomer wäre. Frankland hat aber neuester Zeit die Radikalennatur und einfache (C^2H^3) Formel des Methyls durch dessen Verhalten zu Chlor aufrecht zu erhalten versucht. Dagegen ist das bisher für Methyl gehaltene Gas, welches häufig bei der *Isolirung des Aethyls* auftritt (s. Aethyl-H) und ebenso das aus Cyanäthyl durch Kalium erhaltene Gas nun auch von Frankland selbst nicht mehr als Methyl anerkannt, sondern als C^4H^6, Aethylwasserstoff zu betrachten. Uebrigens gehören diese Fragen über die Radikalennatur der bis jetzt isolirten Alkoholradikale, und über deren eigentliche Formel (ob z. B. Aethyl C^4H^5 oder C^8H^{10}, Methyl C^2H^3 oder C^4H^6) zu den gegenwärtig schwierigst zu entscheidenden in der organischen Chemie.

Das Methyl ist ein farbloses, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol lösliches Gas, im *reinen* Zustand geruchlos, und lässt sich auch durch Kälte und Druck *nicht verdichten* (Unterschied vom Aethyl). Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf es ein, auch nicht mit ihm erhitzter Schwefel; Chlor nur im Licht, wo sich ohne Volumveränderung eine Menge von ClH und einem Gase bildet, welches dem Chloräthyl isomer, aber nicht identisch ist. Angezündet verbrennt das Methyl mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme. Vom Grubengas, dem es sehr ähnlich ist, unterscheidet es sich durch seine Auflöslichkeit in Alkohol.

Die Methylverbindungen stammen durchaus nicht immer von dem Methylalkohol ab, sondern sehr häufig von Körpern, welche in die Aethyl- und Acetylgruppe gehören. Besonders merkwürdig ist aber die Ableitung einer Reihe von Methylverbindungen aus Schwefelkohlenstoff vermittelst feuchten Chlorgases. [1])

---

[1]) Kolbe hat durch Einwirkung von *feuchtem Chlorgas* auf *Schwefelkohlenstoff* einen krystallinischen Körper erhalten, den schon Marcet beschrieben hat, und der aus $C^2Cl^4O^2S^4$ besteht; durch Digestion mit wässrigem Kali stellte er daraus die Trichlormethylunterschwefelsäure $C^2Cl^3 + S^2O^5$, aus dieser durch Zink die Bichlormethylunterschwefelsäure $C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl^2} + S^2O^5$, aus dieser durch Zink die Chlormethylunterschwefelsäure $C^2\genfrac{}{}{0pt}{}{H^2}{Cl} + S^2O^5$, und endlich aus dieser durch Zink und Electricität die *Methylunterschwefelsäure* $C^2H^3 + S^2O^5$ dar. Wir sehen so aus Schwefelkohlenstoff, HO und Cl allmählig eine unläugbare Methylverbindung künstlich entstehen.

b. Der Holzgeist oder Methylalkohol.

Er besteht aus $C^2H^3O + HO$ und tritt in der wässrigen Flüssigkeit auf, welche bei der trockenen Destillation des Holzes zuerst erhalten wird; er ist darin begleitet von Essigsäure, Aceton, brenzlichen Oelen u. a. Durch Sättigen mit Kalkhydrat scheidet sich ein Theil des brenzlichen Oels von ihm ab und wird die Essigsäure gebunden; wird die Flüssigkeit nachher destillirt, so liefert sie den sogenannten rohen Holzgeist des Handels; dieser kann erst durch etwa sechsmalige Rectification über frischen Kalk von den noch anhängenden Brandölen befreit und farblos erhalten werden. Noch aber sind ihm andere geistige Flüssigkeiten beigemengt, nämlich der sogenannte Mesit und Xylit, die man erst durch die Bindung des Holzgeistes an Chlorcalcium entfernen kann. Dieses Salz bildet nämlich mit Holzgeist eine sehr beständige Verbindung, die bei 100⁰ noch nicht zerlegt wird, und so durch Destillation bei 100⁰ die anderen Beimengungen vollends entfernen lässt. Nach diesem zersetzt man die in der Retorte zurückgebliebene Holzgeistchlorcalciumverbindung durch Erhitzen mit Wasser und fängt das Oel so lange auf, als es Wasser nicht trübt. — In dem natürlich vorkommenden ätherischen Oele der *Gaultheria procumbens* findet sich höchst merkwürdigerweise eine Methylätherverbindung, aus welcher durch Destillation mit wässerigem Kali ebenfalls Holzgeist gewonnen werden kann.

Der Holzgeist ist in fast allen Eigenschaften, gleichwie in seiner Konstitution, eine dem Aethylalkohol höchst analoge Flüssigkeit, deren Nachweis zuerst zur Aufstellung einer Familie der Alkohole Veranlassung gab. Er hat einen ähnlichen Geruch, brennenden Geschmack, ist durchaus neutral, von 0,79 spec. Gew., brennt ebenfalls mit blauer Flamme und wird in England bei der dortigen hohen Branntweinsteuer, gerade wie bei uns gemeiner Alkohol, zum Speisen von Lampen verwendet. Seine Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten und seine lösende Kraft sind durchaus dieselben, wie beim Aethylalkohol. Ebenso zersetzt er sich in übereinstimmender Weise mit letzterem, nur dass natürlich wegen der Verschiedenheit seines Radikals die analogen Zersetzungserzeugnisse ihre gewissen Eigenthümlichkeiten zeigen. Wir werden uns desshalb bei der Schilderung der Zersetzungsprodukte sehr kurz fassen und hauptsächlich nur die eben erwähnten Eigenthümlichkeiten hervorheben.

Physiologisch wirkt er dem gemeinen Alkohol ebenfalls höchst ähnlich; Versuche an Thieren, die ich mit Griesinger anstellte, ergaben, dass die drei flüssigen und unzweifelhaften Alkohole: Aethyl-, Methyl- und der nachher zu schildernde Amylalkohol, ganz übereinstimmend vorübergehende Berauschung und bei grösseren Gaben scheintod-ähnlichen Schlaf bewirken, dass sie im Blute sehr schnell zersetzt werden, so dass in kürzester Zeit ihr Geruch darin nicht mehr (auch bei Destillation nicht) erkannt werden kann; in den Aussonderungsstoffen sind alle drei gewöhnlich nicht mehr zu erkennen; zuweilen werden sie vor ihrer völligen Zersetzung im Organismus in die ihnen entsprechenden Säuren umgewandelt, doch gelang in der grösseren Zahl von Fällen deren sicherer Nachweis im Blute nicht.

c. Die verschiedenen Aether des Methyls.

Der einfache Methyläther ($C^2H^3 + O$) wird aus Holzgeist gerade so wie das Aethyloxyd aus gemeinem Alkohol bereitet und tritt ebenfalls in zwei isomeren

Formen auf, nämlich als indifferente, für sich darstellbare Substanz und als ächte Basis, die aber als solche nicht isolirbar ist und bei ihrem Freiwerden durch Wasseraufnahme sogleich unter Verlust aller basischen Eigenschaften in Holzgeist sich umwandelt. Der isolirte Holzgeistäther ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, von ätherartigem Geruch, das selbst bei — 16° noch nicht tropfbar flüssig wird. Im Wasser löst sich sein Gas in Menge und ertheilt demselben einen pfefferartigen Geschmack. Hervorzuheben ist die Metamerie des Holzgeistäthers mit dem Aethylalkohol, wenn man die Formel des ersteren verdoppelt;

$$2C^2H^3O = C^4H^6O^2 \text{ (Aethylalkohol ebenfalls } C^4H^6O^2.\text{)}$$

Diese Metamerie ist um so merkwürdiger, als das Gas des Aethylalkohols und der Methyläther das gleiche specifische Gewicht besitzen. — Wird Holzgeistäther über Kalihydrat unter schwacher Erhitzung geleitet, so entsteht neben Wasserstoffgas noch ameisensaures Kali, indem das Hydratwasser des Kalis sich zerlegt.

Die sauerstoffsauren Methyläther neutraler Art stimmen vielfach mit den entsprechenden Aethylsalzen überein. Der Siedpunkt der ersteren liegt etwa 63° niederer als der Siedpunkt der organischen Säure, die in dem Aethersalze enthalten ist:

so siedet die	Ameisensäure	bei 99°,	ihr Methyläther bei	37°,
„ „ „	Essigsäure	„ 120°,	„ „ „	56°,
„ „ „	Buttersäure	„ 164°,	„ „ „	102°,

u. s. w. Rieckher und Kopp.

SO^3MeO ist ein öliges Fluidum von Knoblauchgeruch; siedet bei 188°, spec. Gew. 1,32. — $\overset{\therefore}{N}MeO$ erhält man einfach durch Destillation von Holzgeist, Salpetersäure und etwas Schwefelsäure als eine farblose, im reinen Zustand völlig neutrale Flüssigkeit, welche bei 150° mit heftiger Explosion verbrennt. — Der im rohen Holzgeist von Reichenbach entdeckte und Mesit genannte Körper ist nach Berzelius wohl nichts Anderes als essigsaurer Methyläther. Man gewinnt ihn in grösster Menge aus dem rohen Holzgeist durch Umdestilliren; in der ersten Hälfte des Destillats findet er sich in reichlicher Menge, verunreinigt durch ein helles Oel, das man durch Kalk wegschaffen (verharzen) kann. Er wird dann mit Alaunlösung geschüttelt und nochmals destillirt. (Löwig hält dagegen den Mesit für eine eigenthümliche, dem Aceton ähnliche Substanz.) Der reine essigsaure Methyläther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,91 spec. Gew. Er gibt wieder ein interessantes Beispiel von Metamerie, wenn man ihn mit ameisensaurem Aethyloxyd vergleicht:

$$C^4H^3O^3 + C^2H^3O = \text{(in der procent. Zusammensetzung) } C^2HO^3 + C^4H^5O$$

Essigsäure + Methyloxyd. **Ameisensäure + Aethyläther.**

Auch hier hat der Dampf beider Flüssigkeiten dasselbe specifische Gewicht, aber auffallenderweise sogar auch denselben Siedpunkt (zwischen 55 und 56°). Nur durch die Zersetzungsprodukte mit Alkalien unterscheiden sich beide wesentlich, ein Ausdruck ihrer inneren Verschiedenheit trotz der grossen äusseren Uebereinstimmung.

Der gechlorte Ameisenäthyläther hat aber auch diese Verschiedenheit verloren,

wenn wir ihn mit dem gechlorten Essigmethyläther vergleichen, da beide auch dieselben Zersetzungsprodukte liefern, nämlich Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd.

$$(C^4Cl^5O + C^2ClO^3)$$
$$(C^2Cl^3O + C^4Cl^3O^3)$$

Die meisten Chemiker halten daher diese beiden gechlorten Aether, obgleich sie aus zwei verschiedenen Säuren und zwei verschiedenen Basen abstammen, für identisch.

Das Chlormethyl ist selbst bei -18^0 noch ein Gas.

Auch die Methyläthersäuren sind den correspondirenden Aethylsäuren ganz analog. Die Methylschwefelsäure ($\ddot{S}MeO + \ddot{S}HO$) kann übrigens in farblosen Prismen erhalten werden, die in Wasser sich leicht lösen. (Die Aethylschwefelsäure krystallisirt nicht). — Die Methylhaloidverbindungen sind ebenso zahlreich und ebenso konstituirt wie die Haloidäthyläther, von der Verschiedenheit des Alkoholradikals abgesehen. Keine der Methylverbindungen ist bis jetzt officinell.

d. Methylverbindungen mit H und mit Metallen.[1]

Während ein Aethyl-H noch nicht ganz sicher isolirt ist, ist die Verbindung C^2H^4 schon lange unter dem Namen von Sumpf- oder Grubengas bekannt; aber erst in neuester Zeit hat man eingesehen, dass ihre rationelle Zusammensetzung $C^2H^3 + H$ oder, mit anderen Worten, Methylwasserstoff ist.

Das Sumpfgas erzeugt sich hauptsächlich im Schlamm von Sümpfen durch die Fäulniss von Cellulose und anderen organischen Stoffen unter Wasser; beim Umrühren des Schlammes steigt es mit Kohlensäure in Blasen empor und kann so in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen und durch Schütteln mit Kalilösung gereinigt werden. Ausserdem entsteht es in Kohlenbergwerken, daher Grubengas, Pitgas der Engländer, und bildet hier mit O gemengt die den Bergleuten oft so gefährliche Knallluft, die sich beim Annähern einer freien Flamme mit sehr heftiger Explosion entzündet (schlagende Wetter der Bergleute; Davy's Sicherheitslampe, die mit einem feinmaschigen Drahtnetz rings umgeben ist). Das Gas, welches das heilige Feuer von Baku unterhält, ist ebenfalls Sumpfgas. — Künstlich bildet es sich beim Erhitzen von $\bar{A}$ CaO mit CaO HO (Formel siehe S. 209) nach Persoz, beim Entchloren des zweifach Chlorkohlenstoffs C^2Cl^4 nach Melsens, sowie aus Chlormethyl. Diese drei letzteren Entstehungsweisen deuten auf seine nahe Beziehung zum Methyl hin.

Es ist ein farbloses Gas von 0,6 spec. Gewicht, geruch- und geschmacklos, sehr brennbar. Beim Einathmen soll es bloss negativ schädlich wirken, wie H (durch Mangel an O). In wie weit es an sich oder etwa als Träger von Miasmen an den gesundheitsschädlichen Wirkungen der Sumpfluft betheiligt ist, lässt sich bis jetzt nicht erweisen. — Durch Chlorung kann es in Chloroform (s. unten) und in C^2Cl^4 übergehen.

Zinkmethyl erzeugt sich auf ganz analoge Weise aus Jodmethyl durch Zink, wie es S. 201 vom Zinkäthyl aus Jodäthyl beschrieben wurde. Auch seine Eigenschaften sind dem Zinkäthyl höchst analog. Wasser zersetzt es so heftig wie Kalium unter Bildung von Zinkoxyd und Sumpfgas

$$(C^2H^3Zn + HO = ZnO + C^2H^4).$$

Arsenmethyl $^2(C^2H^3) + As$ ist das interessante, von Bunsen entdeckte

---

[1]) Die Phosphormethylverbindungen s. später bei den organischen Basen.

Radikal Kakodyl. Wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen essigsauren Kalis und arsenichter Säure destillirt, so erhält man ein sehr übelriechendes, selbstentzündliches Fluidum, welches von Cadet zuerst beobachtet, aber erst durch Bunsen zu einem höchst merkwürdigen Körper geworden ist. Das Destillat bildet nämlich zwei Schichten, deren untere das Oxyd des arsenhaltigen organischen Radikals enthält; sie wird mit Wasser geschüttelt, dann in einer O-freien Atmosphäre destillirt und über Kalk rectificirt.

Jetzt erscheint es als eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, die bei 150^0 siedet, bei -23^0 fest wird, und dem Arsenwasserstoff ähnlich, höchst widrig riecht; in Wasser ist sie unlöslich. An der Luft entzündet sie sich von selbst und brennt mit weisser Flamme. Sie verbindet sich mit Säuren und bildet damit zum Theil krystallisirbare Salze. Manche Oxyde werden von ihr reducirt, indem sie grosse Neigung hat O aufzunehmen und sich in eine Säure umzuwandeln. Sie wirkt sehr giftig.

Die eben geschilderte Flüssigkeit erhielt anfänglich den Namen Alkarsin (von Alkohol und Arsen); später erkannte man ihre basischen Eigenschaften, und das Radikal, dessen Oxyd sie darstellt. Man nannte das Radikal Kakodyl (κακος, schlecht, und ὀζειν, riechen, weil viele seiner Verbindungen eine äusserst widrigen Geruch zeigen), stellte eine ganze Reihe von Kakodylverbindungen dar, und zuletzt gelang es, das arsenhaltige Radikal selbst zu isoliren. Die Bildung des Kakodyloxyds bei der Destillation von $\bar{A}KO$ mit $As O^3$ erklärt sich aus folgender Formel:

$$2(C^4H^3O^3 + KO) + AsO^3 = (C^4H^6As + O) + 2\ddot{C}KO + CO^2.$$

Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die wichtigsten Kakodylverbindungen:

Kakodyl ($C^4H^6 + As$) = Kd (Radikal)
Kakodyloxyd Kd + O, Basis (auch Alkarsin)
Kakodylsäure Kd + O^3 + HO, (auch Alkargen)
Kakodylchlorür = Kd + Cl
Kakodyloxydsalze = KdO + $\bar{S}$ ($\bar{S}$ = O-Säure)
Kakodylsaure Salze = KdO^3 + MO (M = Metall).

Das Kakodyl war neben dem Cyan längere Zeit die einzige positive Stütze der Radikalentheorie; jetzt sind, wie wir zum Theil schon gesehen haben, zahlreiche andere organische Radikale isolirt dargestellt. Es gelingt aber nur bei sehr wenigen, die Verbindungen des Radikals direct aus diesem selbst, gerade wie in der unorganischen Chemie, darzustellen; das Kakodyl, das Stibäthyl, Stibmethyl und Cyan sind fast die einzigen Beispiele.

Das Kakodyl wird erhalten durch Erhitzen von Chlor-Kd mit Zink oder Eisen. Es hat in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeiten mit seinem Oxyd. Es ist ein wasserhelles, dünnes Oel, schwerer als Wasser, krystallisirt in glänzenden Säulen bei -6^0, siedet bei 170^0. Entzündet sich an der Luft sehr leicht, indem es zu CO^2, HO und AsO^3 verbrennt. Mit S und Cl lässt es sich direct verbinden, durch Salpetersäure wird es zu KdO, in der Hitze zu KdO^3 + HO. — Das KdO wurde oben schon beschrieben.

Die Kakodylsäure krystallisirt in rhombischen farblosen Säulen, ist geruchlos und merkwürdiger Weise nicht giftig, ob sie gleich $56^0/_0$ As enthält und in Wasser leicht löslich ist. Selbst in ziemlicher Menge in die Venen eingespritzt, wirkte sie nicht schädlich. Das Arsen ist ohne Zerstörung der Verbindungen in diesen Materien nicht

nachzuweisen. Die Salze der KdO^3 sind selten krystallisirbar, meist gummiartig. Durch SH werden sie zu den entsprechenden Schwefelsalzen, indem sich alles O gegen S austauscht, z. B. $(KdO^3 + CuO) + 4SH = (KdS^3 + CuS) + 4HO$.

Schwefelkakodyl (KdS) ist eine ätherähnliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und wird bei -40^0 noch nicht fest. KdS^2 bildet farblose, sich fettig anfühlende Krystalle, die nach *asa foetida* riechen.

KdCl gewinnt man durch Destillation einer Verbindung von Alkarsin mit concentrirter Salzsäure; es ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche mit Zink: ClZn und Kakodyl liefert. Eine Verbindung von KdO^3 mit Kd-Superchlorid liefert beim Erhitzen Chlormethyl, was sich nur erklärt, wenn man im Kakodyl Methyl als Paarling des As annimmt.

Des Kakodyloxyds bedient man sich zuweilen zur Entdeckung von AsO^3, indem man diese mit $\bar{A}KO$ erhitzt, wobei sich der höchst ekelhafte, aber bezeichnende Geruch des Alkarsins entwickelt. Nach Wöhler liefert das buttersaure Kali bei seiner Destillation mit AsO^3 eine dem Kakodyloxyd ganz ähnliche Flüssigkeit; es ist nicht entschieden, ob sie in der That letzteres enthielt, oder etwa ein gepaartes Radikal aus dem Butyryl (C^6H^7) und As bestehend.

Stibmethyl ($SbMe^3$) wird nach Landolt aus wasserfreiem Jodmethyl durch Destillation mit Antimonkalium und Quarzsand dargestellt, wobei sich zuerst das überschüssige Jodmethyl verflüchtigt und dann durch allmähliges Erhitzen das Stibmethyl überdestillirt.

In den physikalischen Charakteren kommt es ganz mit dem Stibäthyl überein; es stellt eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche dar, welche in Wasser unlöslich ist, und sich in Weingeist schwer, aber leicht in Aether löst.

An der Luft entwickelt es dicke weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt dann mit weisser Flamme unter Abscheidung von metallischem Antimon.

Es vereinigt sich mit 2 At. O zu einer Basis, welche 2 At. Säure sättigt; auch mit 2 At. S, Cl, Br, J gibt es Verbindungen, deren Eigenschaften denen der correspondirenden Stibäthylverbindungen analog sind.

Wenn man in Stibmethyl reines Jodmethyl einträpfelt, erhält man Krystalle, die aus $SbMe^4J$ bestehen, und Jodstibmethylium genannt worden sind; das Stibmethylium ist dem Ammonium (NH^4) analog, sein Oxyd entspricht dem Ammoniumoxyd, und wird aus dem Jodstibmethylium durch frisch gefälltes Silberoxyd bereitet.

Dieses merkwürdige Oxyd ($SbMe^4O$) ist eine farblose krystallinische Masse, welche in Bezug auf alkalische Eigenschaften mit dem Kalihydrat übereinstimmt; es ist ungemein ätzend, macht die Haut schlüpfrig, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslich. An der Luft zieht es CO^2 an, welche durch Kalk wieder davon entfernt werden kann. Bei vorsichtiger Erhitzung verflüchtigt sich die trockene Basis ohne Zersetzung; die wässrige Lösung schmeckt und riecht laugenartig, und treibt Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus. Kalk und Bleioxyd werden dadurch sogleich gefällt. Mit den Säuren bildet das Stibmethyliumoxyd saure und neutrale Salze, welche den Kalisalzen höchst ähnlich und isomorph sind.

Das saure schwefelsaure Salz besteht aus $SO^3SbMe^4O + SO^3HO$, krystallisirt in farblosen quadratischen Tafeln, welche hart, in Wasser leicht löslich sind, und scharf sauer, hintennach bitter schmecken. — Das Jodstibmethylium ($SbMe^4J$) kry-

stallisirt in weissen sechsseitigen Tafeln, ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwer löslich; es schmeckt salzig bitter. Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt es Dämpfe, welche sich an der Luft von selbst entzünden, zugleich wird antimonige Säure abgeschieden. Aus der wässrigen Lösung kann durch Silber das Jod ausgefällt werden; mit Sublimat versetzt gibt sie einen Niederschlag von Jodquecksilber, in der Lösung bleibt Chlorstibmethylium. Landolt. Mit Platinchlorid geben die Stibmethyliumsalze einen gelben Niederschlag (wie KO- oder Ammoniaksalze).

e. Der Aldehyd des Methyls.

Durch Entziehung von 2 Atom H entstehen aus den Methylverbindungen die Formylverbindungen, [1]) deren Radikal demnach C^2H seyn muss. Das Oxyd wie das Oxydhydrat (Formaldehyd) dieses Formyls sind noch nicht sicher bekannt. Vielleicht findet sich Formaldehyd in der Flüssigkeit, die man durch Destillation von Holzgeist, Braunstein und SO^3 erhält und die Methylal genannt wurde. Nach Rochleder tritt er als Paarling in der Boheasäure auf (vgl. diese).

f. Die Säure der Methylgruppe.

$C^2HO^3 + HO$ ist Formylsäure oder Ameisensäure ($\bar{F}$). Sie ist das Hydrat des dritten Formyloxyds ($C^2H + O^3$) und entsteht aus dem Holzgeist ganz so wie Essigsäure aus dem Aethylalkohol; nämlich zuerst durch Entziehung von 2H und dann durch Substitution der letzteren durch 2 O.

Holzgeist	$C^2H^3O + HO$	$C^2HO + HO$
	$-H^2$	$+O^2$
Formaldehyd	$C^2HO + HO$	$C^2HO^3 + HO$ Ameisensäurehydrat.

Die Ameisensäure tritt fertig gebildet in der Natur auf in den Ameisen und wahrscheinlich noch manchen anderen Insekten, deren Stich dadurch oft so sehr schmerzhaft wird, dass sich Ameisensäure in die Wunde ergiesst. Ebenso in den Brennhaaren gewisser Nesseln (v. Gorup). Ausserdem erzeugt sie sich noch bei äusserst mannigfaltigen Zersetzungs- und namentlich Oxydationsprocessen organischer Stoffe; so aus Kohlenhydraten, Proteïnkörpern, anderen organischen Säuren, Terpentinöl (darin vielleicht der Ursprung der Ameisensäure der Waldameisen?), Holzgeist und seinen Ableitungen; endlich auch durch Umsetzung der wässerigen Blausäure. In der Mandelsäure ist die $\bar{F}$ mit Bittermandelöl, und in der Milchsäure wahrscheinlich mit Acetaldehyd gepaart vorhanden.

Man bereitet die Ameisensäure durch Destillation der mit Wasser zerquetschten Ameisen, viel besser aber durch Destillation von Stärke (1 Theil), Braunstein (4 Theile) und Wasser (4 Theile), zu denen man allmählig SO^3 (4 Theile) einträgt; erst wenn die anfangs sehr beträchtliche Gasentwicklung vorübergegangen ist, destillirt man $4\frac{1}{2}$ Theil von der genannten Mischung ab (Liebig). Der Dampf des Holzgeistes gibt mit Platinschwarz Ameisensäure; vielleicht könnte man den bei der Schnellessigfabrikation beschriebenen Apparat zur Darstellung der Ameisensäure aus wässerigem Holzgeist benützen.

Bei den angeführten Destillationsmethoden erhält man immer eine sehr wässerige, durch ätherisches Oel, bei der letztgenannten Destillation auch mit SO^3 u. s. w. verunreinigte Ameisensäure; sie wird concentrirt und rein erhalten,

---

1) Von Acidum formicum, Ameisensäure.

indem man sie an Bleioxyd bindet, das umkrystallisirte ameisensaure Bleioxyd bei 130⁰ trocknet und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. So gewinnt man das Ameisensäurehydrat. Dieses ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, welche durchdringend sauer riecht und ätzend wirkt. Unter 0⁰ krystallisirt sie in glänzenden Blättchen. Mit vielem Wasser vermengt, schmeckt sie dem Essig ähnlich. Sie siedet bei etwa 100⁰; die edlen Metalloxyde werden von ihr mit Leichtigkeit reducirt, indem sie in Kohlensäure und Wasser zerfällt:

$$\left.\begin{matrix} C^2HO^3 + HO \\ + 2O \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} 2HO \\ 2CO^2 \end{matrix}$$

daher ihre Anwendung in der Analyse.

Die Metalloxyde, die den Sauerstoff inniger gebunden erhalten, werden beim Erwärmen mit ihr häufig zu Oxydulen umgeändert. — Von der Essigsäure unterscheidet sie sich namentlich durch diese ihre hohe reducirende Kraft; überdiess ist das ameisensaure Bleioxyd schwer, das essigsaure Bleisalz leicht löslich. — In der Heilkunde bedient man sich eines durch Destillation der Ameisen mit wässerigem Weingeist erhaltenen sogenannten *Spiritus formicarum* als äusseren Reizmittels. — Durch concentrirte SO^3 zerfällt die Ameisensäure geradezu in 2CO und 1 HO (abgesehen vom Hydratwasser).

Die formylsauren Salze sind alle in Wasser löslich und durch eine grosse Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet. Durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen werden sie am leichtesten erkannt. Schwefelsäure entwickelt aus ihnen den Geruch der Ameisensäure und zerstört letztere bei grosser Concentration völlig. Keines der ameisensauren Salze ist bis jetzt officinell oder in der Technik angewandt. Ihr Bleioxydsalz krystallisirt in langen, glänzenden Prismen und löst sich erst in 36 Theilen kalten Wassers, in Alkohol gar nicht (Unterschied von Bleizucker).

g. Zersetzungs- und Substitutionsprodukte aus der Methyl- und Formylreihe.

Auch hier sind die Verhältnisse, so weit sie bis jetzt studirt sind, denen bei der Aethylreihe äusserst analog, obgleich sich im Speciellen manche nicht geringe Abweichungen zeigen; so lässt sich z. B. durch Chlor kein Substitut der Formylsäure erhalten, sondern sie zerfällt dadurch in ClH und CO^2. Die Formylverbindungen schliessen sich übrigens noch direct an die Aethylverbindungen an, indem sie wie aus Methyl-, so auch aus Aethyl- und Acetylkörpern häufig ihren Ursprung nehmen. So erhält man das Formylchlorür $C^2H + Cl$ theils aus essigsaurem Methyloxyd durch Chloreinwirkung, theils aus Acetylsuperchlorid ($C^4H^3Cl^3$, welches übrigens auch zweifach gechlortes Chloräthyl genannt wird, $\left.\begin{matrix} C^4H^3 + Cl \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$), durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat. Es ist ein ölartiges Fluidum, schwerer als Wasser und in diesem unlöslich.

Aus Chlormethyl $C^2H^3 + Cl$ lassen sich durch Chlor folgende Substitute erhalten:

$\begin{matrix} C^2H^2 + Cl \\ Cl \end{matrix}$ eine sehr flüchtige, bei 30⁰ siedende Flüssigkeit.

$\begin{matrix} C^2H + Cl \\ Cl^2 \end{matrix}$ das Chloroform.

C^2Cl^4 Doppeltchlorkohlenstoff (s. S. 219).

Melsens und Kolbe haben gezeigt, dass sich in diesen Chlorsubstituten das Chlor wieder künstlich gegen H auswechseln lässt, und so in aufsteigender Reihe allmählig nicht nur Chlormethyl wieder herstellen, sondern sogar C^2H^4 bilden lasse. Melsens erreichte dieses Ziel, indem er Doppeltchlorkohlenstoff (C^2Cl^4) mit Kaliumamalgam zusammenbrachte, erwärmte, die sich entwickelnden flüchtigen Flüssigkeiten durch ein System von Röhren über Wasser leitete und je nach ihrer verschiedenen Flüchtigkeit auffing; am Ende der Röhrenleitung trat der Kohlenwasserstoff C^2H^4 gasförmig auf, in den Zwischenapparaten fanden sich die genannten Substitute, in diesem Falle H-Substitute aus einer Chlorverbindung erzeugt.

Von diesen Substituten ist das Chloroform neuester Zeit weitaus das berühmteste geworden; es ist dasselbe: Formylsuperchlorid $C^2H + Cl^3$, kann aber auch betrachtet werden als doppelt gechlortes Chlormethyl $\begin{matrix} C^2H + Cl. \\ Cl^2 \end{matrix}$

Mitscherlich nannte die Verbindungen des Formyls mit Haloiden: Aetheride, und so wäre es Chlorätherid zu bezeichnen.

Durch Chlor zerfällt das Formylsuperchlorid in folgender Weise: $C^2HCl^3 + 2Cl = 2CCl^2 + ClH$. Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt es sich in Chlorkalium und ameisensaures Kali: $C^2HCl^3 + 4KO = 3ClK + (KO + C^2HO^3)$; daher sein Name (Ameisensäure = *acidum formicum*).

Man erhält das Chloroform ebenso gut aus Weingeist wie aus Holzgeist; am besten auf folgende Weise: 3 ℔ Wasser werden mit 4 ℔ Weingeist und 1 ℔ Chlorkalk destillirt; wenn etwa 8 Loth übergegangen sind, wird die Destillation beendigt und das Destillat mit Wasser geschüttelt; dieses nimmt den beigemengten Weingeist auf und das Chloroform sinkt zu Boden. Es wird nun durch Destillation über starke Schwefelsäure vom Wasser befreit.

Im reinen Zustande ist es eine farblose, angenehm ätherartig riechende und süsslich schmeckende Flüssigkeit; von 1,48 spec. Gew. Auf letzterem beruht namentlich seine Prüfungsmethode, indem es in einer Schwefelsäure von 1,40 spec. Gew. untersinken muss; sinkt es nicht, so ist ihm Alkohol oder Aether beigemengt. Sein Siedpunkt ist 60—61°. Es brennt schwierig mit grünlicher Flamme.

Wenn es in Dampfform in die Lungen gelangt, so stumpft es das Gefühlsvermögen eben so stark als der Aether ab, riecht weit angenehmer als dieser, und hat daher seit Simpson's Empfehlung den Aether für solche Inspirationszwecke nahezu ganz verdrängt. Uebrigens ist bei seiner Anwendung, wie bei der des Aethers, immer eine gewisse Vorsicht anzurathen, da auf solche Einathmungen mehrmals schon schneller Tod erfolgte. Neuester Zeit hat man das Chloroform auch dazu benützt, um bei Entfernung des Honigs aus den Bienenstöcken die Bienen zu narkotisiren. Selbst auf reizbare Pflanzen und Pflanzentheile wirkt es oft abstumpfend. (Marcet.) Nach Rabourdin ist das Chloroform ein treffliches Mittel zur Gewinnung mancher Alkaloide (s. diese) aus den Pflanzensäften.

Soubeiran und Mialhe unterscheiden zwei Sorten von Chloroform: Die eine wird aus gewöhnlichem Alkohol, wie eben beschrieben, erhalten, und

besitzt alle bis jetzt beschriebenen Eigenschaften des Chloroforms; die andere wird durch Chlorkalk aus Holzgeist gewonnen, und hat bei dem gleichen Aussehen einen verschiedenen Geruch; dieser ist nämlich nicht angenehm, sondern ekelhaft, brenzlich. Das gewöhnliche Chloroform wiegt 1,49, das aus Holzgeist 1,41. Des letzteren Einathmung verursacht Uebelkeiten und Erbrechen; es ist ihm nämlich ein empyreumatisches Oel beigemengt, oft zu beinahe 6%, welches die Ursache aller dieser Verschiedenheiten vom gewöhnlichen Chloroform ausmacht; von ihm abgesehen sind beide Chloroforme identisch. — Neuester Zeit hat man das Chloroform auch krystallisirt (durch seine eigene Verdunstung) erhalten.

Gutes Chloroform muss ganz neutral seyn, darf kein freies Cl oder SO^2 enthalten und soll 1,48 spec. Gew. besitzen. In Wasser gegossen, soll es klar bleiben, und durch CrO^3KO und SO^3 nicht grün werden, sonst enthält es Alkohol; es darf nicht oder nur sehr schwierig brennen (beim Anzünden), durch NO^5AgO nicht gefällt werden und mit Kali sich nicht bräunen (sonst Acetaldehyd).

Die dem Chloroform entsprechende Jodverbindung ($C^2H + 3J$) krystallisirt in grossen gelben Krystallen, die safranähnlich riechen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei 100° schmelzen sie und verflüchtigen sich unzersetzt. Auch ein Sulfoform (C^2HS^3), Bromojodoform $C^2H\genfrac{}{}{0pt}{}{Br^2}{J}$ und Jodocyanoform $C^2H\genfrac{}{}{0pt}{}{Cy}{J^2}$ sind dargestellt. Das Bromoform C^2HBr^3 ist ein wasserhelles Oel von 2,13 spec. Gew., äusserst angenehmem gewürzhaftem Geruch und süsslichem Geschmack: es ist weniger flüchtig als Chloroform, und wird diesem ganz analog (durch Destillation von Bromkalk mit Weingeist oder Aceton) gewonnen; nur ist seine Reinigung durch successives Schütteln mit Vitriolöl und Chlorcalcium umständlich. Dumas.

Eine Art Methylchloral scheint Kane dargestellt zu haben.

P. Thénard hat eine Reihe von phosphorhaltigen organischen Substanzen beschrieben, welche er als Verbindungen von Phosphorwasserstoff mit Methylen (C^2H^2) ansieht. Sie lassen sich aber weit besser als Phosphorwasserstoffe ansehen, in welchen H durch Methyl (C^2H^3) sich vertreten findet. Da Phosphorcalcium in Berührung mit ClH die drei Substanzen PH^3, PH^2 und P^2H erzeugt, so müssen, wenn man die Wasserstoffsäure durch ClMe ersetzt, die entsprechenden Methylverbindungen entstehen. Wir stellen in der folgenden Tabelle diese beiden Ansichten über deren Zusammensetzung gegenüber:

α.	$P^2H + C^2H^2$	Thénard . .	$P^2 + C^2H^3$	Frankland
β.	$PH^2 + 2C^2H^2$	„ . .	$P + 2C^2H^3$	„
γ.	$PH^3 + 2C^2H^2$	„ . .	$P + 3C^2H^3$	„

Die Verbindung α ist fest, gelb, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, indifferent.

β ist flüssig, übelriechend, selbstentzündlich und erzeugt mit O eine Säure.

γ ist nicht entzündlich, alkalisch, absorbirt aber auch leicht O und wird dann ebenfalls eine Säure.

Nähere Mittheilungen über diese merkwürdigen Verbindungen stehen noch zu erwarten; wir fügen nur bei, dass Thénard auch eine analoge aethylhaltige Reihe von solchen Körpern dargestellt zu haben glaubt. Bei den Alkaloiden kommen wir auf diese Körper ausführlicher zurück.

Leitet man den gasförmigen Chlormethyläther ($C^2H^3 + Cl$) im trockenen Zustande durch eine rothglühende Porzellanröhre und schüttelt das erhaltene Gas mit Wasser (zur Entfernung von salzsaurem Gas u. A.), so erhält man ein neutrales, farbloses Gas (Methylen oder Forme oder Palen genannt), das aus C^2H^2 besteht und ganz wie das Aetherol vom Aethylalkohol nach der früheren Ansicht von Dumas als Radikal der Methylverbindungen angesehen werden könnte. $C^2H^2 + HO$ wäre dann Methyloxyd ($C^2H^3 + O$ gewöhnlich geschrieben), und das zweite Hydrat des Methylens ($C^2H^2 + 2HO$) wäre Holzgeist ($C^2H^3O + HO$).

Dritte Reihe: Die Amylgruppe.

Radikal: Amyl $C^{10}H^{11}$. Am.
Dessen Oxyd: Amyläther $C^{10}H^{11} + O$.
Dessen Oxydhydrat: Amylalkohol $C^{10}H^{11}O + HO$, Kartoffelfuselöl.
Dessen Aldehyd: Valaldehyd $C^{10}H^9O + HO$.
Dessen Säure: Valeriansäure $C^{10}H^9O^3 + HO$, Baldriansäure.

a. Das Radikal Amyl $C^{10}H^{11}$.

Das Amyl wird isolirt, wenn man Jodamyl mit Zinkamalgam erhitzt, und die bei 155⁰ überdestillirende Flüssigkeit auffängt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, die bei — 30⁰ ölartig dick wird. Sein spec. Gew. ist 0,77. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich nicht anzünden; in Wasser ist es nicht, dagegen in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich.

Neben Amyl entstehen bei seiner oben geschilderten Darstellung noch zwei andere Flüssigkeiten, deren Gemeng unter 80⁰ übergeht, und süss, später theerartig schmeckt. Frankland trennte dieses Gemenge durch wasserfreie SO^3 in einen Körper $C^n H^n$, der wie alle solche Kohlenwasserstoffe sich damit verbindet und in einem anderen $C^n H^{n+2}$, der dadurch nicht verändert wird. $C^{10}H^{10}$ (der erste) wird Valeren, $C^{10}H^{12}$ (der zweite) Amylwasserstoff genannt; wir kommen auf sie zurück, und erklären hier nur ihre beiderseitige Entstehung:

$$2C^{10}H^{11} = C^{10}H^{10} + C^{10}H^{12}$$
2 Amyl = Valeren + Amylwasserstoff.

Durch Zersetzung der Capronsäure im galvanischen Strom erhielt Brazier dasselbe Amyl, welches Frankland aus Jodamyl abschied.

b. Amylalkohol $C^{10}H^{11}O + HO$.

Dieser ist das reine Kartoffelfuselöl, das bei der geistigen Gährung von stärkmehlhaltigen Substanzen (die zuerst natürlich in Zucker übergehen) als noch nicht sicher erklärtes Nebenprodukt auftritt; so namentlich in dem aus Kartoffeln gewonnenen Weingeist (Fusel); ausserdem aber, wenigstens zuweilen, auch im Kornbranntwein. Hier und da scheint es selbst bei der Gährung von ursprünglich zuckerhaltigen Flüssigkeiten vorzukommen, wenigstens wurde es auch schon aus Trestern, Hefe, sowie aus gegohrener Runkelrübenmasse durch Destillation mit Wasser erhalten.

Wenn man die genannten gegohrenen Massen destillirt, so geht zuerst ein mit diesem Fuselöl verunreinigter Aethylalkohol über; gegen das Ende, wenn kaum noch

1% Weingeist enthaltende Flüssigkeiten überdestilliren, erscheinen dieselben durch suspendirtes Oel milchig, und dieses Oel ist unreiner Amylalkohol. In grossen Brennereien wird es in solcher Menge erhalten, dass es z. B. im Magdeburgischen zum Speisen von Lampen, wie fettes Oel, benützt wird. Das auf diese Weise dargestellte rohe Fuselöl ist eine Mischung von dem früher beschriebenen Oenanthäther, von ätherischem Oel und von einem entschiedenen (aber ölartigen) Alkohol, gerade dem Amylalkohol. Der Name Amyl rührt wohl von Amylum, Stärkemehl, her, weil es hauptsächlich in solchen Branntweinsorten zum Vorschein kommt, die mittelbar aus Stärkmehl (der Kartoffeln oder des Getreides) entstanden sind. Durch Schütteln mit Wasser, Destillation über kohlensaures Natron und zuletzt über Chlorcalcium, wobei erst das bei 132° Uebergehende aufgefangen wird, ist der Amylalkohol von den angeführten Beimengungen völlig zu reinigen.

Gereinigt stellt er eine farblose Flüssigkeit dar von betäubendem und eigenthümlich im Schlunde reizendem Geruche, von 0,81 spec. Gew. und einem Siedpunkt von 132°. Er wirkt berauschend (s. Methylalkohol S. 219). Bei der Zersetzung durch Rothglühhitze liefert er Propylen C^6H^6, welches Gas schon S. 252 beschrieben wurde.

c. Amyläther.

Der reine Amyläther ($C^{10}H^{11} + O$) ist ziemlich schwierig zu gewinnen und stellt ein angenehm riechendes, bei 110° siedendes Fluidum dar, das ganz neutral ist. Die zusammengesetzten Amyläther, sowohl die sauerstoffsauren als die Haloidäther, sind besonders von Balard, Rieckher u. A. untersucht worden und durchaus analog den entsprechenden Aethyl- und Methylverbindungen. Die Amylschwefelsäure ($\dot{\text{S}}\text{AmO} + \dot{\text{S}}\text{HO}$) kann zuweilen in Krystallnadeln erhalten werden, ihre Salze sind meist krystallisirbar, alle in Wasser und meist auch in Weingeist löslich, bitter und fühlen sich fettig an (Kekulé). Ebelmen hat sogar schon borsauren und kieselsauren Amyläther, Hofmann salpetersaures Amyloxyd, Schlieper cyanursaures AmO dargestellt. Der essigsaure und ameisensaure Amyläther riecht sehr fein obstartig. Keine der Amylverbindungen ist bis jetzt officinell und nur der Amylalkohol ist technisch von Bedeutung (wegen seines Vorkommens im Branntwein, rücksichtlich dessen Entfuselung und sofort).

d. Amyl mit H und mit Metallen.

Der Amylwasserstoff $C^{10}H^{11} + H$ entsteht, wie wir oben gesehen haben, bei der Darstellung des Amyls als Nebenprodukt. Vielleicht macht er auch den flüchtigsten Theil des später zu betrachtenden Eupions aus, und wahrscheinlich tritt er auch im Steinkohlengas auf. Er ist eine wasserhelle, bei —24° noch nicht fest werdende Flüssigkeit, von 0,63 spec. Gew., siedet bei 30°, und riecht dem Chloroform ähnlich. Selbst von den stärksten oxydirenden Mitteln wird er kaum oder nicht angegriffen, von Vitriolöl nicht verändert (Unterschied von Valeren $C^{10}H^{10}$).

Das von Frankland dargestellte Zinkamyl ($C^{10}H^{11} + Zn$) ist dem Zinkäthyl höchst ähnlich.

e. Valaldehyd.

Werden dem Amyloxydhydrat 2 At. H entzogen, so entsteht der Valaldehyd. $C^{10}H^{11}O + HO - 2H = C^{10}H^9O + HO$; er ist von Chancel dar-

gestellt worden und man hat ihn auch Valerol genannt. Man bereitet ihn aus baldriansaurem Baryt, den man starker Erhitzung aussetzt; er stellt ein Oel dar, welches bei 100⁰ siedet, 0,82 spec. Gew. besitzt, durchdringend riecht und brennend schmeckt. In Wasser ist er unlöslich, durch oxydirende Agentien und durch den Platinmohr verwandelt er sich unter Aufnahme von 2 O in Baldriansäure. Seine Ammoniakverbindung bildet glänzende, in Weingeist und Aether leicht lösliche Octaeder.

f. Die Baldriansäure, $C^{10}H^9O^3 + HO$.

Sie wurde schon (S. 149) bei den Fettsäuren ausführlich abgehandelt.

g. Zersetzungs- und Substitutionsprodukte der Amyl- und Valerylreihe.

Sie sind denen der Aethyl- und Methylreihe wieder beinahe völlig analog. Wir erwähnen desshalb nur Einiges. Von der Baldriansäure existiren zwei Chlorsubstitute, die doppelt gechlorte $\left(C^{10}\overset{H^7}{Cl^2}O^3 + HO\right)$ und die vierfach gechlorte $\left(C^{10}\overset{H^5}{Cl^4}O^3 + HO\right)$ Baldriansäure (Dumas und Stas). Letztere entsteht nur unter Mitwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts aus Chlor und Baldriansäure. Beide sind ölige Flüssigkeiten, von brennend ätzendem Geschmack und schwerer als Wasser.

Durch Destillation von Amylalkohol mit wasserfreier PO^5 wird ein öliger Kohlenwasserstoff ($C^{10}H^{10}$), Amylēn oder Valerēn erhalten, der dem Methylen und Aetherol polymer und sonst auch sehr analog ist; dass er auch bei der Isolirung des Amyls auftritt, wurde schon berichtet. Er ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, siedet bei 35⁰ und wird rasch von wasserfreier SO^3 aufgenommen (wie überhaupt die Kohlenwasserstoffe $C^n H^n$). Man könnte den Amyläther als dessen Hydrat ($C^{10}H^{10} + HO = C^{10}H^{11} + O$), den Amylalkohol als dessen Bihydrat betrachten.

Neben dem Amylēn tritt in diesem Zersetzungsprocesse des Fuselöls mit PO^5 oder auch mit Zinkchlorid nach Balard noch das Paramylēn auf, welches bei 160⁰ siedet, und das Metamylēn, dessen Siedpunkt noch höher liegt. Beide haben mit dem Amylēn die Formel C^nH^n gemein, aber das Paramylēn zeigt die doppelte, und das Metamylēn die vierfache Gasdichte des Amylēns, daher sie die Formeln $C^{20}H^{20}$ und $C^{40}H^{40}$ erhalten haben. Das Amylēn lässt sich als Valerylwasserstoff ($C^{10}H^9 + H$) ansehen.

Durch die galvanische Zersetzung des baldriansauren Kalis erhielt Kolbe neben anderen Punkten einen Kohlenwasserstoff C^8H^9, den er Valyl nannte und als wirkliches Radikal der Baldriansäure betrachtet, indem er, wie S. 147 angegeben, dasselbe als Paarling mit Oxalsäure und Wasser vereinigt zu Baldriansäure umgewandelt sich denkt:

$$\frac{\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^2\ \ O^3 \\ H\ \ O \end{matrix}}{C^{10}H^{10}O^4.} = C^{10}H^9O^3 + HO.$$

Das Valyl (S. 150) ist eine ätherartige, farblose, bei 108⁰ siedende Flüssigkeit, die sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt, in Wasser unlöslich ist und 0,694 spec. Gew. hat. Durch heftig wirkende Oxydationsmittel liefert es Buttersäure und Metacetonsäure.

Man könnte das Valyl als die H-Verbindung des Butyrens C^8H^8 betrachten. Dieses tritt bei der trockenen Destillation mancher Fette und des Kautschuks auf (Faraday), und ausserdem bei der Electrolyse des $\overline{Val}\,KO$, also hier neben Valyl. Es wird von diesem getrennt, indem man das Gemenge beider Gase durch kaltgehaltene Röhren und Weingeist leitet, um das Valyl zu verdichten. Es ist ein wasserhelles Oel, das unter 18^0 siedet, von 0,62 spec. Gew. Von Vitriolöl wird es stark absorbirt.

Vierte Reihe: Cetylgruppe und deren Ableitungen.

Der Aethal, den wir oben als ein fettartiges Verseifungsprodukt kennen lernten, liefert das Beispiel eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, fettähnlichen Alkohols.

Sein Radikal ist Cetyl [1] $C^{32}H^{33}$.

Dessen Oxyd: Cetyläther $C^{32}H^{33}O$: im reinen Zustande noch nicht dargestellt.

Dessen Oxydhydrat: Aethal $C^{32}H^{33}O + HO$.

Dessen Aethersäure: $(C^{32}H^{33}O + \overline{S}) + (\overline{S}HO)$. ($\overline{S}$ gleich 1 Atom Sauerstoffsäure).

Dessen Haloidäther $C^{32}H^{33} + X$ (X = 1 Haloid).

Dessen Aldehyd: $C^{32}H^{31}O + HO$.

Dessen Säure: $C^{32}H^{31}O^3 + HO$ = Aethalsäure.

Die Hauptverbindungen dieser Reihe sind schon bei den Fetten beschrieben worden, so das Aethal, die Aethalsäure (auch Cetinsäure genannt) und der Walrath, der äthalsaurer Cetyläther ist. Es ist dieser Zusammenhang zwischen der Familie der Fette und den Alkoholen, der schon von Chevreul geahnt wurde, ein höchst merkwürdiger, und er vermehrt die Wahrscheinlichkeit, dass auch die Glyceride zu den Alkoholen gehören; selbst bei den neuesten Arbeiten über die Wachsarten sind, wie wir sogleich sehen werden, bedeutende Stützen für die Verschmelzung der sauerstoffsauren Aether und der verseifbaren Neutralfette u. s. w. gewonnen worden. Auf die grosse Analogie des Glyceryloxyds mit Aethyloxyd wurde schon früher (bei den Fetten) hingewiesen.

Das Cetylchlorür $(C^{32}H^{33} + Cl)$ ist eine in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit. Das Cetaldehyd ist noch nicht bekannt, dagegen seine Säure, eben die Aethalsäure (vgl. S. 157). Auch das Cetyloxyd (Cetyläther) ist noch nicht isolirt, wohl aber sind Verbindungen desselben mit Säuren, mit Schwefelkohlenstoff u. a. bekannt, die an der vollständigen Analogie mit den anderen Alkoholen nicht zweifeln lassen.

Der Kohlenwasserstoff Cetylên, $C^{32}H^{32}$, ist dem ölbildenden Gase, Aetherol, Methylên, Amylen polymer und durchaus entsprechend; er könnte als das Radikal des Cetylalkohols angesehen werden, der dann dessen Bihydrat wäre.

Fünfte Reihe: Cerotingruppe.

Radikal Cerotyl: $C^{54}H^{55}$: Symb. Cr.

Dessen Oxyd: $C^{54}H^{55}O$ Cerotyläther.

---

1) Aus Cetaceum: die den Walrath liefernden Thiere gehören zu den Cetaceen.

Dessen Oxydhydrat: $C^{54}H^{55}O + HO$ Cerotylalkohol oder Cerotin.
Dessen Aethersalz: $C^{54}H^{55}O + \bar{S}$ ($\bar{S}$ = O-Säure).
Dessen Aldehyd: $C^{54}H^{53}O + HO$.
Dessen Säure: $C^{54}H^{53}O^3 + HO$ = Cerotinsäure.

Das Cerotyl ist bis jetzt nicht isolirt. Die Cerotinsäure findet sich im Bienenwachs, und der Cerotylalkohol (Cerotin) wird beim Verseifen des chinesischen Wachses neben Cerotinsäure erhalten; beide Materien haben wir schon bei den Wachsarten beschrieben (S. 161 u. f.). Wird das Cerotin mit Kalikalk erhitzt, so entwickelt sich H und Cerotinsäure entsteht. Wird Cerotin mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man das *schwefelsaure Cerotyloxyd*, einen neutralen Aether vom Aussehen des Wachses, welcher in Wasser löslich ist, und anomaler Weise 1 At HO gebunden enthält: $CrO + SO^3 + HO$. Durch Chlor wird aus Cerotin ein dem Aethylchloral (S. 214) entsprechender Körper gebildet; das Chlorcerotal; dieses gechlorte Cerotylaldehyd $C^{54}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{41}}{Cl^{13}}O^2$ ist ein blassgelber durchsichtiger Körper vom Aussehen eines Gummiharzes.

In der Cerotinsäure können 12 At. H gegen 12 Cl ausgewechselt werden; die Chlorcerotinsäure ist $C^{54}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{42}}{Cl^{12}}O^4$. Durch die trockene Destillation des Cerotins gewinnt man einen festen Kohlenwasserstoff, *Cerotēn* $C^{54}H^{54}$; welcher bei 57⁰ schmilzt und die Charaktere des sog. Paraffins darbietet. — Das chinesische Wachs selbst ist cerotinsaures Cerotyloxyd ($CrO^3 + CrO$) und besteht aus $C^{108}H^{108}O^4$. *Brodie*. Ueber die anderen Cerotylverbindungen ist noch nichts Näheres bekannt.

Sechste Reihe: Melissingruppe.[1])

Radikal: Melyl $C^{60}H^{61}$.
Dessen Oxyd: Melyläther $C^{60}H^{61}O$.
Dessen Oxydhydrat: Melissin $C^{60}H^{61}O + HO$.
Dessen Aldehyd: $C^{60}H^{59}O + HO$.
Dessen Säure: Melissinsäure $C^{60}H^{59}O^3 + HO$.

Auch das Melissin ist ein Alkohol aus der Reihe der *Wachsarten*, und es wurde das Meiste darüber schon bei diesen angeführt; es wird bei der Verseifung des *Myricins* ausgeschieden, welches als *palmitinsaurer Melyläther* betrachtet werden kann ($\overline{Palm} + C^{60}H^{61}O$). Bei der trockenen Destillation des Wachses oder besser des Myricins erhält man (wie aus Cerotin) wieder einen dem Paraffin sehr ähnlichen festen Kohlenwasserstoff, das *Melēn*, welcher bei 62⁰ schmilzt und aus $C^{60}H^{60}$ besteht. Sonst ist über diese Melylgruppe noch nichts Weiteres erforscht.

Während das *Methyl das niederste Glied* unter den Alkoholradikalen darstellt, wie die ihm entsprechende Ameisensäure das niederste Glied in der Säurenreihe $C^n H^n O^4$, so ist das bis jetzt hypothetische Radikal *Melyl* das höchste Glied unter den Alkoholradikalen, und die Melissinsäure die complicirteste in der genannten Säurenreihe. Vergleichen wir die grosse Zahl der schon jetzt bekannten

[1]) Von μελισσα, die Biene.

Säuren $C^n H^n O^4$ und die kleine Anzahl der bis jetzt aufgefundenen ächten Alkohole, so lässt sich beim Erwägen der innigen Beziehungen zwischen den bekannten Alkoholen und ihren entsprechenden Säuren nicht zweifeln, dass es vielleicht einmal gelingen dürfte, für jede Säure $C^n H^n O^4$ einen ihr entsprechenden Alkohol noch aufzufinden; die für manche dieser Säuren, deren Alkohole noch unbekannt sind, schon aufgefundenen Aldehyde verleihen dieser Ansicht die grösste Wahrscheinlichkeit. Das Caproyl oder Oenanthyl $C^{12}H^{13}$, welches bei der Electrolyse des önanthylsauren Kalis erhalten wurde (s. S. 151), ist sogar schon ein isolirtes Alkoholradikal, dessen Alkohol noch nicht, wohl aber die ihm entsprechende Säure aufgefunden ist.

Zweifelhafte Alkohole.

In den beschriebenen, wohlstudirten sechs Alkoholen sehen wir überall in dem Alkoholradikal 1 Atom H mehr enthalten, als die Zahl der Kohlenstoffatome beträgt:

so ist Aethyl $C^4 H^5$.
Methyl $C^2 H^3$.
Amyl $C^{10}H^{11}$.
Cetyl $C^{32}H^{33}$.
Cerotyl $C^{54}H^{55}$.
Melyl $C^{60}H^{61}$.

Anders verhält es sich bei einigen sonstigen organischen Verbindungen, die von manchen Chemikern ebenfalls den Alkoholen angereiht werden wollen, so namentlich bei dem sogenannten Mesitalkohol (Kane).

Kane betrachtet nämlich das Aceton ebenfalls als eine Alkoholart, und Berzelius ging auf dessen Ansicht ein, schlug aber statt des Namens Mesitalkohol, die Benennung Oenylalkohol vor (von οἶνος, Wein, weil er aus Essigsäure erhalten wird, und keine passende Ableitung aus dem Namen Acetum mehr übrig war). Andere Chemiker haben, und wie wir sehen werden mit vielem Grund, die Uebereinstimmung zwischen Aceton und den ächten Alkoholen bezweifelt.

Kane und Berzelius entwerfen folgendes Schema:

Oenyl C^6H^5.
Oenyloxyd C^6H^5O.
Aceton $C^6H^5O + HO$.
Haloidäther $C^6H^5 + X$.

Mit den Haloiden stellt das Oenyl eine Reihe ätherartiger Verbindungen dar, die nach Kane den entsprechenden Aethyläthern ganz analog seyn sollen; dagegen sind die Oenyläther dadurch von allen vorhergehenden ächten Aethern wesentlich verschieden, dass sie durch Zersetzung mit wässerigen Alkalien nicht zur Entstehung von Oenylalkohol (d. h. Aceton) Veranlassung geben, sondern dass aus ihnen das Oenyloxyd ohne alle Wasseraufnahme ausgeschieden wird; übrigens ist das abgeschiedene Oenyloxyd ebenfalls indifferent, was wieder eine gewisse Analogie mit dem gewöhnlichen Aether (AeO) begründet. Neutrale sauerstoffsaure Oenyläther sind noch nicht erhalten worden, wohl aber Oenyläthersäuren.

Der Oenylalkohol oder das Aceton (Brenzessiggeist) entsteht nicht

bloss durch die trockene Destillation von essigsauren Salzen, sondern auch aus vielen indifferenten Kohlenhydraten bei derselben Operation, namentlich unter Zusatz von Kalk. Doch könnte hier immer zuerst Essigsäure entstehen, und so der zweite Ursprung auf den erstgenannten zurückgeführt werden. Nach Stenhouse entsteht als beständiges Nebenprodukt bei der Destillation von Vegetabilien mit verdünnter Schwefelsäure immer Aceton neben dem sog. Furfurol. Ueber die Bildung und Constitution des Acetons und der ihm analogen Verbindungen aus anderen Säuren sind S. 175 die nöthigen Angaben beigebracht worden.

Am besten erhält man das Aceton durch trockene Destillation des essigsauren Kalks, Rectification des Destillats über Kalk, und zuletzt über Chlorcalcium. Es ist dann eine farblose, etwas dem Essigäther ähnlich riechende Flüssigkeit, von brennend kampherartigem Geschmack; leicht entzündlich, siedet bei 55^0; spec. Gew. 0,79. Durch Behandeln mit zweifach chromsaurem Kali zerfällt es in Essigsäure und Kohlensäure.

Das Oenyloxyd (Oenyläther) ist eine nach Pfeffermünze riechende Flüssigkeit, welche bei 120^0 siedet, und mit Säuren bis jetzt nur zu sauren Salzen, sogenannten Aethersäuren, verbunden werden konnte. Ueberdiess vereinigt es sich auch mit Platinchlorür zu schwefelgelben Krystallen. Mit grosser Leichtigkeit wird dem Oenylalkohol und dem Oenyläther durch starke SO^3 Wasser entzogen, und es bleibt dann ein Kohlenwasserstoff (C^6H^4 oder besser $C^{18}H^{12}$) Mesitilol, Mesitylên oder Oenol übrig; er ist eine farblose, knoblauch-artig riechende Flüssigkeit, die bei 155^0 siedet und zahlreiche Substitute bildet, in welchen nach Hoffmann das Mesitylen als $(C^{18}H^{12})$ auftritt, z. B. $\begin{matrix} C^{18}H^{9}, \\ Cl^3 \end{matrix} \begin{matrix} C^{18}H^{10} \\ 2NO^4 \end{matrix}$.

Die übrigen Verhältnisse des sogenannten Oenylalkohols sind noch sehr wenig studirt; nach einigen Angaben bestände auch ein Aldehyd und Chloral dieses Alkohols. Die Säure, die dem Oenylalkohol entspräche, müsste aus $C^6H^3O^3 + HO$ zusammengesetzt seyn; es ist dieses genau die Formel der Acrylsäure, welche aber bis jetzt aus Aceton noch nicht erhalten werden konnte; letzteres verwandelt sich durch oxydirende Mittel in $\bar{F}$ und $\bar{A}$. Wenn man aber erwägt, wie leicht die Acrylsäure in diese beiden Säuren übergeht, so kann man immer noch hoffen, durch geeignete Oxydationsmittel diese Säure einst aus Aceton zu erhalten, nach folgender Gleichung: $C^6H^6O^2$ (Aceton) $\begin{matrix} -\ 2H \\ +\ 2O \end{matrix} = C^6H^3O^3 + HO$. Das Acrolein wäre dann sein Aldehyd.

Mit Phosphor, dann mit Schwefel und gleichzeitig Ammoniak liefert das Aceton eine Reihe eigenthümlicher von Zeise beobachteter Materien, deren Constitution noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Das Metaceton entsteht neben dem Aceton (daher die Benennung) beim Erhitzen von indifferenten Kohlenhydraten mit Kalk. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich ist und bei 112^0 siedet. Man hielt es längere Zeit für eine reine Substanz, von der Formel C^6H^5O, wonach es dem Oenyläther isomer wäre. Schwarz zeigte aber neuester Zeit, dass es ein Gemenge von Stoffen ist, welche durch Kali und fractionirte Destillation sich theilweise isoliren und von einander trennen lassen. Die isolirten Körper sind

$C^{14}H^{11}O^3$, $C^{18}H^{15}O^3$, $C^{20}H^{17}O^3$, $C^{28}H^{25}O^3$. Mit der Zunahme des C steigt in ihnen auch der Siedpunkt. Alle diese Körper besitzen die allgemeine Formel $C^n H^{n-3} O^3$; sie verharzen mit Kali in der Art der Aldehyde, und lassen dann beim Erhitzen einen ätherartigen Körper überdestilliren, der wie Chloroform riecht, flüssig ist und die Formel $C^{12}H^{10}O^2$ besitzt.

In den genannten vier Bestandtheilen des Metacetons ist dieser Körper wasserfrei, als $C^{12}H^9O$ enthalten, und zwar mit den Aldehyden von fetten Säuren gepaart. Hieraus erklärt sich, wie durch Oxydation dieser Substanzen Säuren $C^n H^n O^4$ entstehen ($\bar{F}$, $\bar{A}$, $\overline{Metac}$), und warum sie mit Kali die Aldehydreaktion (Harzbildung) zeigen.

Die genannten vier Flüssigkeiten selbst lassen sich hienach in folgende Verbindungen auflösen:

$$C^{14}H^{11}O^3 = C^{12}H^9O + C^2H^2O^2 \qquad C^{20}H^{17}O^3 = C^{12}H^9O + C^8H^8O^2$$
$$C^{18}H^{15}O^3 = C^{12}H^9O + C^6H^6O^2 \qquad C^{28}H^{25}O^3 = C^{12}H^9O + C^{16}H^{16}O^2.$$

Die Zwischenglieder in dieser Tabelle sind höchst wahrscheinlich auch im Metaceton vorhanden, aber noch nicht für sich dargestellt. Der Körper $C^{12}H^9O$ hat viele Aehnlichkeit mit einem Aether, namentlich nimmt er sogleich bei seiner Abscheidung HO auf, und wird zu einem indifferenten Oel. Durch PO^5 lässt sich daraus ein Körper $C^{12}H^8$ gewinnen, der mit Mesitylen und Cumēn gleiche procentische Zusammensetzung zeigt, aber erst bei 180⁰ siedet.

Unter den Oxydationsprodukten, die aus Proteïnkörpern mit Chromsäure gewonnen wurden, findet sich ein Stoff, der das Aldehyd der Metacetonsäure seyn könnte; aber weder seine Eigenschaften noch seine Zusammensetzung sind bis jetzt sicher ermittelt.

Noch sind (ausser dem Aceton) eine Reihe anderer zweifelhafter Alkohole aufgestellt worden. Da die Zahl der bis jetzt aufgefundenen Aldehyde und ihrer Säuren sehr beträchtlich ist, so steht vielleicht noch die Entdeckung von eben so vielen ihnen entsprechenden Alkoholen in Aussicht. Beispiele solcher Aldehyde (auch Aldide genannt) sind das Butyraldehyd, Oenanthaldehyd, Bittermandelöl, Zimmtöl, Oel der *Ruta graveolens* u. A. Sollten einmal für diese Aldehyde entsprechende Alkohole gefunden werden, so würde die Familie der letzteren eine der grössten in der ganzen organischen Chemie.

Besondere Analogieen mit den Alkoholen bietet noch das Phenol dar, bei dessen Beschreibung (S. 258) wir Belege hiefür beibringen wollen. Aber es unterscheidet sich wesentlich dadurch von den Alkoholen, dass es selbst eine Säure darstellt, und dass sein Radikal gegen Cl, Br, NO^5 etc. eine weit grössere Beständigkeit zeigt, als die Alkoholradikale (Kolbe). — Auch das Styron wurde als Alkohol von Strecker aufgestellt. Die ihm entsprechende (durch Substitution von 2 At. O an der Stelle von 2 H entstehende) Säure wäre die Zimmtsäure. Es fehlen aber bis jetzt die sonstigen Glieder in der Alkoholreihe dieses Körpers, den wir desshalb vorläufig noch am besten bei der Zimmtsäure aufführen.

Der Xylit (von ξύλον, Holz), der sich im rohen Holzgeist findet und bei der Bindung des letzteren an Chlorcalcium überdestillirt, ist nach mehreren Chemikern ebenfalls eine Alkoholspecies; er soll dem Aethylalkohol sehr ähnlich seyn, aus $C^{12}H^{12}O^5$ bestehen, ein Chloral bilden u. s. w. Uebrigens ist seine Alkoholnatur jedenfalls noch nicht sicher erwiesen. Manche halten ihn für eine zusammengesetzte Aetherart; mit Kalihydrat bildet der Xylit neben anderen Produkten ein Harz. Weidmann und Schweizer.

IX. Familie: die ätherischen Oele.

Synonyme: wesentliche oder flüchtige Oele; die festen heissen auch Kampherarten.

Auch diese Familie, die sich in manchen Punkten sehr ungezwungen, ja häufig unzertrennlich an die Aetherarten und ächten Aldehyde anschliesst, begreift rücksichtlich der Menge ihrer Glieder und der Mannigfaltigkeit in den Eigenschaften derselben eine ebenso zahlreiche als interessante Körperreihe in sich. Die verschiedenen ihr angehörigen Substanzen zeigen übrigens unter einander sehr bedeutende Abweichungen in der Zusammensetzung, und darnach werden sie passend in verschiedene Unterabtheilungen gebracht, wovon nachher die Rede seyn wird.

Beinahe alle sind durch einen durchdringenden, theils höchst angenehmen, theils widrigen Geruch, durch einen brennend gewürzhaften Geschmack, durch ihre Flüchtigkeit (wenigstens in etwas höherer Temperatur) ausgezeichnet. Der grösste Theil unserer Parfüme sowie unserer Gewürze verdankt ihnen die Eigenschaften, durch welche sie eben als solche verwendet werden können. Rücksichtlich der Mannigfaltigkeit und Stärke der Geruchseigenschaften können nur noch die Aetherarten mit ihnen in Parallele gestellt werden, ja ein allen Eigenschaften nach zu den ätherischen Oelen zu stellendes Pflanzenerzeugniss (das Oel der Gaultheria) ist jetzt seiner Konstitution nach entschieden als ein Holzgeistäthersalz erkannt worden.

Alle sind sauerstoffarm, viele sauerstofffrei, daher sie sehr brennbar sind, ja wie die Alkohole und Aether meist ohne Docht fortbrennen. In Wasser sind sie gewöhnlich nur in sehr kleiner Menge löslich, doch ist letztere hinreichend, dem Wasser ganz den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Oels (in verdünntem Maasse) mitzutheilen. In Alkohol und besonders in gewöhnlichem Aether sind sie dagegen leicht löslich. Die meisten von ihnen haben eine grosse Neigung, O aufzunehmen; bei sehr vielen erfolgt diese Oxydation schon beim blossen Stehen an der Luft, wodurch, wenn nicht alle, so doch die meisten Harze entstehen; das Oel wird dabei gewöhnlich dunkler, dickflüssiger bis es zuletzt fast völlig in Harz übergeht. Andere werden erst durch Einwirkung stark oxydirender Agentien verharzt, einige endlich haben die Eigenschaft der Aldehyde, d. h. deren Neigung, durch Sauerstoffabsorption in bestimmte Säuren überzugehen; es fehlen aber bis jetzt die ihnen entsprechenden Alkohole.

Die Verhältnisse der Isomerie, Polymerie, wohl auch Metamerie sind in dem ganzen Gebiete der Chemie nirgends so zahlreich und auffallend als bei den ätherischen Oelen; viele natürlich vorkommende Oele lassen sich künstlich durch Einwirkung von Säuren, von Hitze u. A. in isomere Verbindungen umwandeln, zuweilen dann auch wieder in den früheren Zustand zurückversetzen. Häufig erkennt man solche Umänderungen blos durch optische Apparate, durch das veränderte Verhalten im Polarisationsapparat. Ihr Lichtbrechungsvermögen ist gewöhnlich um so stärker, je reicher sie an Kohlenstoff und je ärmer sie an Sauerstoff sind.

Sie kommen hauptsächlich im Pflanzenreich vor, und zwar in den verschiedensten Arten und Theilen der Pflanzen. Einige Pflanzenfamilien sind ganz

besonders reich daran, so die Labiaten, die Doldenträger u. A. Zuweilen treten in verschiedenen Theilen derselben Pflanze verschiedene flüchtige Oele auf, die aber dann wohl meist in naher Beziehung zu einander stehen. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima, je sonniger der Standort ist. In manchen Pflanzen finden sie sich trotz deren oft starkem Geruche in so unendlich kleiner Quantität, dass sie bis jezt aus ihnen nicht für sich dargestellt werden konnten (z. B. in Jasmin, Veilchen, Reseden, Linden). In der Pflanzenphysiologie sieht man sie in der Regel als Auswurfsstoffe, Absonderungsprodukte ohne weiteren Nutzen für die Pflanzen an. Bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umwandlungen und ihrer grossen Verbreitung könnte man immer gegen die ausschliessliche Wahrheit dieser Ansicht manche Zweifel hegen. Auf die Pflanzen wirken diese Oele, häufig sogar auf ihre eigenen Mutterpflanzen, von aussen zugeführt als heftige Gifte. Auch vom Kampher, den man eine Zeitlang als eine Art nützlichen Reizmittels für die Pflanzen betrachtete, ist jetzt die entschieden schädliche Wirkung auf dieselben erwiesen. In den Pflanzen sind sie theils in eigenen Behältern oder in den Zellen abgelagert; wenn sie letztere ganz anfüllen, scheint deren Zellenleben erloschen. — Die Stoffe, aus welchen die natürlichen ätherischen Oele ihren Ursprung nehmen, sind nicht bekannt; sehr wahrscheinlich bilden sie sich durch eigenthümliche Reduktionsprocesse aus den Kohlenhydraten, und sind so vielleicht nebenher in ihrer Bildung Begleiter des von den grünen Pflanzentheilen ausgehauchten Sauerstoffs.

Im Thierreich kommen sie nur in höchst untergeordneter Ausdehnung und Menge vor; die thierischen Gerüche stammen wohl grösstentheils von flüchtigen Fettsäuren her. Doch kommen in den Ameisen, in der Ambra, im Bibergeil ätherische Oele vor, dagegen scheint der Geruch des Moschus nicht von einem solchen, sondern wie man glaubt, von gewissen Verwesungsprodukten in ihm enthaltener, noch nicht genauer bekannter, Materien abzuleiten seyn. — Auf Thiere und den Menschen wirken sie als flüchtige Reizmittel; in grossen Gaben können sie bei letzterem Magenentzündung bewirken; auf niedere Thiere haben manche eine giftige Wirkung. Die übelriechenden ätherischen Oele sind oft sehr wirksame Mittel gegen sogenannte Nervenverstimmung (z. B. Hysterie, Hypochondrie).

Eine ziemliche Anzahl flüchtiger Oele kann künstlich aus anderen organischen Materien erzeugt werden, und die hier erhaltenen Produkte stehen oft den Zersetzungsprodukten der Alkohole durch concentrirte Schwefelsäure oder Phosphorsäure u. A. so nahe, dass sie nicht mehr davon zu unterscheiden sind; so namentlich die dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffe: Aetherol, Cetylen und viele Andere. Durch Oxydation entstehen aus Kohlenhydraten (z. B. das Furfurol), aus Proteïnkörpern und Leimsubstanzen (Bittermandelöl), ebenfalls einige ätherische Oele. Andere sind Gährungsprodukte; sie werden Fermentole genannt. Sehr viele treten bei der trockenen Destillation von stickstoffreichen, so wie von stickstofffreien Substanzen auf (die grosse Abtheilung der brenzlichen oder empyreumatischen Oele); manche dieser Oele vermitteln den Uebergang zu einigen Kohlenwasserstoffen, welche von vielen Chemikern noch in die unorganische Chemie gestellt werden; doch sind vielleicht alle Kohlenwasserstoffe streng genommen organischen Ursprungs, da ja auch die Steinkohlen und Braunkohlen, aus welchen mehrere vielfach zu den unor-

ganischen Materien gerechnete Kohlenwasserstoffe gewonnen werden können, nichts weniger als reinen Kohlenstoff darstellen, sondern nur vermoderte Pflanzenüberreste sind. Beim Auflösen von Gusseisen in Schwefelsäure entwickelt sich neben Wasserstoffgas ein ätherisches Oel, das aus Kohlenwasserstoff besteht, und dessen Ursprung in diesem Falle nicht sicher ermittelt ist.

Allgemeine Gewinnungsart dieser Oele:

α. Destillation der aromatischen Pflanzentheile mit Wasser. Obgleich die flüchtigen Oele erst bei einer höheren Temperatur sieden, als das Wasser, so gehen sie doch mit den Wasserdämpfen (gleichsam in diesen gelöst) allmählig über, da alle flüchtigen Körper schon unter ihrem Siedpunkte, besonders leicht aber in den Dämpfen anderer Körper abdunsten. Am vortheilhaftesten geschieht diese Destillation, wenn man eine Blase mit doppeltem Boden anwendet; auf den innern, siebartig durchlöcherten Boden kommen die Pflanzentheile zu liegen, und werden so bloss von den Wasserdämpfen ausgezogen; alle Beigerüche, die durch Anbrennen entstehen könnten, werden auf diese Weise sicher verhütet. Zweckmässig wird, besonders bei ölarmen Pflanzenstoffen, zur Destillation ein Wasser angewandt, das schon mit dem flüchtigen Oele selbst gesättigt ist; man nennt dieses Cohobiren. Bei weniger flüchtigen Oelen setzt man dem Wasser zuweilen Kochsalz zu, wodurch das im Wasser gelöste Oel ausgeschieden, und zugleich der Siedpunkt des Wassers erhöht wird. Die Mehrzahl der ätherischen Oele schwimmt auf dem Wasser und wird durch einen Docht, der heberartig und durch Capillarattraction wirkt, von dem Wasser ab in andere Gefässe gebracht. Andere Oele sinken in Wasser zu Boden, wo sich dann das Wasser abgiessen lässt.

β. Einige weniger flüchtige Oele, die mit viel Schleim und Harz gemischt vorkommen (z. B. in den sogenannten Gummiharzen) zieht man am besten vorher mit Aether oder Weingeist aus, und destillirt den Auszug ab, wo das Harz zurückbleibt. Bei manchen Pflanzen scheiden sich Kampherarten beim blossen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung aus.

γ. Nur sehr wenige ätherische Oele sind durch blosses Auspressen zu gewinnen.

δ. Endlich lassen sich mehrere noch gar nicht isoliren, dagegen auf folgende Weise an ein fettes Oel binden: man tränkt Baumwolle mit geruchlosem fettem Oel (Oliven- oder Behennussöl) und schichtet sie dann mit den aromatischen Pflanzentheilen. Das Fett nimmt das ätherische Oel (das Arom) hiebei auf.

Die nach einer dieser Methoden gewonnenen ätherischen Oele bestehen nur ausnahmsweise bloss aus Einem Oel, sondern sind allermeist Gemenge von zwei oder mehreren flüchtigen Oelen; das flüchtigere davon ist gewöhnlich ein Kohlenwasserstoff, das andere, erst bei höherer Temperatur siedende, ist sauerstoffhaltig. Zuweilen gelingt es, beide durch fraktionirte Destillation ziemlich von einander zu trennen, eben weil der reine Kohlenwasserstoff bei niederer Temperatur schon siedet. Sicherer aber ist die Destillation über schmelzendes Kalihydrat, wobei das flüchtigere unzersetzt übergeht, das sauerstoffhaltige aber in der Art der Aldehyde zu einer Säure verändert und mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Die festen ätherischen Oele (sogenannte [1]) Stearoptene oder Kampherarten) lassen sich aus den flüssigen (Elaeoptenen) öfters schon durch Erkälten ausscheiden.

Die sogenannten aromatischen oder destillirten Wasser der Apotheker sind Wasser, die mit ätherischem Oele gesättigt sind. Da der letzteren Auflöslichkeit in Wasser eine sehr geringe ist (meist nur etwa $^1/_{1000}$), so ist ihre Arzneikraft gewöhnlich keine bedeutende, aber sie liefern sehr zweckmässige, den Geschmack und Geruch widri-

[1]) Stearopten von στεαρ, festes Fett, und πτηνος, flüchtig; Elaeopten von ἔλαιον, flüssiges Fett.

ger Arzneistoffe einhüllende Arzneizusätze. Diese wässerigen Oellösungen erscheinen häufig trübe; zuweilen durch einen Ueberschuss von flüchtigem Oel, was natürlich eine gute Eigenschaft ist; in anderen Fällen aber durch übergerissene schleimige oder proteïnartige Theilchen, und in diesen Fällen werden sie sehr leicht sauer oder stinkend. Oft entwickeln sich dann niedere Pflanzen in denselben, und das Arom geht ganz verloren. Da auch das Licht zu ihrer Umsetzung beitragen soll, bewahrt man sie zweckmässig in geschwärzten Gläsern auf. Die frühere Unzahl von solchen officinellen Wassern ist mit Recht in der jetzigen Zeit sehr beschränkt worden.

Verfälschungen der flüchtigen Oele. Betrügereien verschiedener Art kommen bei dem hohen Preise der meisten dieser Oele nur zu häufig vor, um so mehr als manche derselben aus dem Auslande durch viele Zwischenhändler zu uns kommen. Am leichtesten ist eine Beimischung von fettem Oel zu entdecken: ein so verfälschtes flüchtiges Oel hinterlässt nämlich auf Papier einen bleibenden Fettflecken, während der Fettfleck des ächten bei dem Siedpunkte desselben vom Papier verschwindet; mit Wasser destillirt geht das flüchtige Oel über, das fette bleibt zurück, lässt sich verseifen, entwickelt beim Erhitzen Acrolein und sofort. Beim Mischen mit der dreifachen Menge 80⁰/₀igen Alkohols bleibt das Fett ungelöst. — In anderen Fällen findet sich dem flüchtigen Oel Alkohol beigefügt: ist das Oel sauerstofffrei, so oxydirt sich Kalium nicht darin, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol. Destillirt man das Oel bei geringer Temperatur und rectificirt das ersterhaltene Destillat über Chlorcalcium, so erhält man den Alkohol in Substanz. Gleiche Theile Olivenöl und ätherisches Oel geben ein klares Gemisch, das aber durch Alkohol trüb wird. — Am schwierigsten ist die Ausmittlung von wohlfeilen ätherischen Oelen, die theureren zugesetzt worden waren; am häufigsten wird dazu Terpentinöl verwandt. In solchen Fällen bemerkt man den Geruch des wohlfeileren Oels zuweilen beim Reiben zwischen den Händen. Sicherer durch Schütteln mit gleichen Theilen 80⁰/₀igen Alkohols; dieser gibt bei solchem Mengeverhältniss mit den meisten flüchtigen Oelen ein klares Gemisch, dagegen eine trübe Flüssigkeit bei Anwesenheit von Terpentin-, Anis- oder Fenchelöl.

Manche ätherische Oele spielen in einigen Beziehungen die Rolle von Radikalen, so besonders einige Kohlenwasserstoffe. Bei vielen ist es schon gelungen, 1 oder mehrere At. H gegen Haloide und andere Körper auszuwechseln. Zuweilen haben sie schwach saure, zuweilen schwach basische Eigenschaften, die meisten sind ganz neutral. Einige scheinen Aldehyde zu seyn und können durch Reduction aus ihren Säuren den Ursprung genommen haben. Wir bilden ihre Hauptabtheilungen nach ihrer Zusammensetzung, nämlich: A. Kohlenwasserstoffe. B. ternäre, sauerstoffhaltige Oele. C. schwefelhaltige Oele.

A. Die Kohlenwasserstoffe.

Wir stellen unter dieser Rubrik alle diejenigen bloss aus C und H bestehenden Materien zusammen, welche die allgemeinen Charaktere der flüchtigen Oele besitzen, und nicht wegen ihres innigen Zusammenhangs mit anderen organischen Materien bei diesen abgehandelt werden müssen. Es gehören hierher

1) alle O-freie ätherische Oele des Pflanzenreichs,
2) eine höchst bedeutende Anzahl von Kunstprodukten, welche theils durch die trockene Destillation O-haltiger organischer Materien für sich

oder mit alkalischen Erden oder mit Säuren, die eine grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, gewonnen werden.

Dagegen schliessen wir natürlich von dieser Zusammenstellung die organischen binären (CH) Radikale aus, obgleich einige derselben (namentlich die ächten Alkoholradikale von der Formel $C^n H^{n+1}$) in vielen Beziehungen mit den ätherischen Oelen grosse Uebereinstimmung zeigen; wollten wir solche Kohlenwasserstoffe hier aufnehmen, so würde nicht allein für manche andere Familien die ganze Zusammenfassung unmöglich gemacht, sondern es kämen am Ende alle organischen Materien in die Abtheilung der Kohlenwasserstoffe zu stehen, nach den Laurent'schen Ideen von den Kohlenwasserstoffen als den einzig primären Körpern (Stammkernen) in der organischen Chemie (vgl. S. 16). — Ueberdiess haben wir schon im Vorhergehenden eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bei den Zersetzungsprodukten der Fette, Alkohole etc. kennen gelernt, auf welche wir hier, schon um Wiederholungen zu vermeiden, nicht wieder oder höchstens in einer Andeutung zurückkommen können. Eine andere Reihe von Kohlenwasserstoffen stehen mit den O-haltigen flüchtigen Oelen in so wesentlichem, genetischem Zusammenhang, dass wir sie erst bei diesen (z. B. in der Benzoyl-Cinnamyl-reihe etc.) gründlicher zu beschreiben im Stande sind.

Sehr wenige Kohlenwasserstoffe (welche eine geringe Anzahl von C-atomen besitzen) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; sie werden alle durch Erkältung und Druck in den tropfbar flüssigen Zustand gebracht. Die grosse Mehrzahl ist bei gewöhnlicher Temperatur ölartig, nur einige wenige sind fest, kampherartig; die letzteren führen meist eine hohe Zahl von C- und H-atomen. Von den O-haltigen ätherischen Oelen unterscheiden sich die O-freien hauptsächlich dadurch, dass die Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen ein geringeres specifisches Gewicht, ein weit stärkeres Lichtbrechungsvermögen, und gewöhnlich auch eine grössere Flüchtigkeit besitzen (je mehr ihr C im Verhältniss zu H überwiegt, um so höher ist ihr Siedpunkt). [1]) Die Kohlenwasserstoffe sind meist in Wasser weniger löslich als die O-haltigen Oele, und können, da sie einander so häufig in ihrem Vorkommen begleiten, durch Destillation über Kali von letzteren abdestillirt werden, während das schmelzende Kali das O-haltige Oel zurückhält. — Durch verschiedenartige (katalytische) Einflüsse entsteht aus den Kohlenwasserstoffen eine reiche Schaar isomerer (polymerer) Umwandlungen. An der Luft absorbiren die meisten O, und verwandeln sich dadurch in O-haltige Oele und in Harze. Durch Salpetersäure entstehen aus ihnen theils eigenthümliche Säuren, theils niedere Glieder der Säurenreihe $C^n H^n O^4$, fast immer neben Harzartigen Massen.

Wir bringen die Kohlenwasserstoffe, so weit es möglich ist, nach dem Verhältniss zwischen ihrem C und H in einige natürliche Gruppen (Gattungen):

1) Die Camphen- oder Tereben-Gruppe: $C^4 H^5$ oder deren Vielfache.
2) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel des ölbildenden Gases $C^n H^n$.
3) Die Kohlenwasserstoffe von der Formel des Benzols: $C^6 + x\ C^2 H^2$.
4) Kohlenwasserstoffe, welche unter sich keine Gemeinschaft darbieten.

1. Die Camphengruppe. Allgem. Formel: $C^5 H^4$ oder deren Vielfache.

In dieser Gruppe sind die Isomerien und Polymerien so eigentlich recht zu Hause, und es ist oft nicht zu entscheiden, ob zwei in dieselbe gehörige Körper

[1]) Für je 2 At. C, welche ein Oel mehr erhält, steigt meist der Siedpunkt um 35⁰, für je 2 At. H fällt er um 15⁰.

isomer oder polymer sind, weil es so schwer hält, wohl charakterisirte Verbindungen von denselben darzustellen. In einigen Fällen sind wirkliche tiefgreifende Verschiedenheiten zwischen den gleich zusammengesetzten Substanzen dieser Gruppe aufzufinden, z. B. im Verhalten zu Salzsäure; in anderen aber sind oft nur physikalische oder physiologische Differenzen erwiesen, so im Siedpunkt, im optischen Verhalten, im Geruch und Geschmack. Sowohl die Natur als die Kunst sind im Stande, viele solcher Isomerien zu erzeugen: letztere besonders durch Erhitzen, durch SO^3 und ClH. — Einige Camphêne besitzen das Vermögen, Hydrate zu bilden; ihr Hydratwasser kann aber durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wieder weggenommen werden. Bei vielen natürlichen und künstlichen Oelen, die Sauerstoff enthalten, ist es möglich, dass sie Hydrate eines Kohlenwasserstoffs sind; wo sich aber dieser letztere durch wasserfreie PO^5 nicht rein darstellen lässt, scheint es oft gerathener, jene Verbindungen vorderhand als Oxyde anzusehen.

Mehrere Camphêne bilden mit Chlorwasserstoff theils feste, theils flüssige Verbindungen; die festen hat man, ebenso wie die natürlichen Stearoptene, Kampher genannt; Beispiele sind:

Salzsaures Citronenöl . $C^{10}H^8 + ClH$.
„ Terpentinöl . $2\,(C^{10}H^8) + ClH$.
„ Imperatoriaöl $3\,(C^{10}H^8) + ClH$.
„ Pommeranzenöl $3\,(C^{10}H^8) + 2\,ClH$. (Hirzel.)

Die wichtigsten Camphêne sind etwa folgende:

Terpentinöl. In den Monaten Februar bis October fliesst aus den in die Rinde von verschiedenen Pinus, Abies, Picea und anderen Nadelhölzern gemachten Einschnitten ein sogenannter Balsam aus, d. h. eine aus Harz und ätherischem Oel bestehende Flüssigkeit, die man bei diesen Bäumen Terpentin nennt. Vielleicht enthalten alle Terpentinarten im Wesentlichen dasselbe flüchtige Oel, mit Ausnahme des ungarischen Terpentins, der aus den Zweigspitzen von *Pinus pumilio* gewonnen wird, und das sogenannte *oleum templinum* liefert. Durch Destillation der Terpentinsorten mit Wasser erhält man ihr ätherisches Oel, welches durch Rectification über Kalk oder Chlorcalcium völlig gereinigt wird. Es ist ein farbloses, stark balsamisch riechendes und brennend schmeckendes Oel, welches bei 160^0 siedet, beim Stehen an der Luft leicht etwas Harz und Ameisensäure erzeugt, und durch letztere eine saure Reaktion erhält. Spec. Gewicht 0,8. Es verschluckt eine beträchtliche Menge von salzsaurem Gas, und bildet damit eine krystallisirbare und eine flüssige Verbindung; diese beiden sind isomer $C^{20}H^{16} + ClH$. Letztere Salzsäureverbindungen so wie das reine Terpentinöl lenken das polarisirte Licht nach links ab. Wird die Salzsäure aus jenen Verbindungen wieder abgeschieden, so lenkt der freigewordene Kohlenwasserstoff, der ebenfalls in zwei Modificationen (Terebên und Terebilên genannt) auftritt, den polarisirten Lichtstrahl nicht mehr ab. Wird Terpentinöl mit SO^3 behandelt, so bildet sich noch ein isomerer Körper, Colophên, der auch bei rascher Destillation des Kolophoniums erhalten wird. In Berührung mit Wasser entstehen aus dem Terpentinöl allmählig, aber sehr rasch wenn Säuren, besonders Salpetersäure, mitwirken, regelmässige Krystalle, der sogenannte Terpentinkampher. Sie

bestehen nach Wiggers aus $C^{20}H^{16} + 6\,HO$, und verlieren einen Theil ihres Wassers schon durch Schmelzen, alles durch Behandlung mit Salzsäure.

In der festen Salzsäureverbindung des Terpentinöls können 4 H gegen 4 Chlor ausgetauscht werden, so dass $C^{20}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{12}}{Cl^{4}} + ClH$ entsteht. — Durch Salpetersäure erhält man aus Terpentinöl mehrere eigenthümliche Säuren, so die Terebinsäure $C^{14}H^{10}O^{8}$, welche lösliche und krystallisirbare Salze bildet u. a. m. Schneider hat gezeigt, dass es mit derselben Mineralsäure auch Buttersäure und Metacetonsäure liefern kann.

Das Terpentinöl wirkt innerlich genommen als Reizmittel, besonders auch auf das Harnsystem; es ertheilt dem Harn einen veilchenartigen Geruch. Man benützt dieses Oel als Lösungsmittel für Harze (zu Firnissen), als Verdünnungsmittel für Oelfarben, dann zum Brennen in Lampen. Da es aber wegen seines grossen Kohlenstoffgehaltes beim Verbrennen stark russt, so muss man es entweder mit 4 Volum 90⁰/₀igen Weingeist vermengen (z. B. in Lüdersdorf's Lampe) oder den Luftzug in der Lampe ausserordentlich vermehren. Die mit rectificirtem Terpentinöl gespeisten Lampen werden oft auch Camphênlampen geheissen. — Von den gewöhnlichsten Oxydationsprodukten des Terpentinöls, seinen Harzen, kann erst in deren Familie gesprochen werden.

Citronenöl. Durch Auspressen der Citronenschaalen zu gewinnen. Im reinen Zustand ist es farblos, siedet bei 165⁰, lenkt nach rechts ab. Unter denselben Verhältnissen, wie sie beim Terpentinöl erwähnt wurden, setzt es ebenfalls ein krystallinisches Hydrat ab. Auch gibt es mit ClH eine feste und eine flüssige Verbindung u. s. w. Mannigfach analog verhalten sich die Oele der Bergamottcitrone, der Orange, das neutrale Nelkenöl, das Oel des Elemiharzes.

Fernere Camphêne sind: das Oel der Wachholderbeeren, der Kümmelsaamen, des *Juniperus sabina*, der Petersilie; wahrscheinlich polymer ($C^{30}H^{24}$): die Oele vom Fenchel, Kubeben, Kopaivabalsam, von der Meisterwurzel *(Imperatoria)*; dann gewisse Brandöle, so einige durch Destillation des Kautschuks, des Bernsteins, des Asphalts erhaltene Produkte. Bei allen genannten Camphênen ist wohl zu beachten, dass sie fast immer mit anderen, und zwar meist O-haltigen Oelen gemengt auftreten.

2. Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^n H^n$.

Hierher gehören von natürlich vorfindlichen Oelen das Stearopten des Rosenöls und das Steinöl. Ausserdem repräsentirt die Formel $C^n H^n$ eine zahlreiche und interessante Gruppe von Substanzen, als deren Musterbild sich das ölbildende Gas C^4H^4 betrachten lässt. Die Gasform, in welcher einige dieser Kohlenstoffe mit gleicher Anzahl von H- und C-atomen gewöhnlich auftreten, könnte keinen Grund abgeben, sie hier bei den ätherischen Oelen nicht zu betrachten, denn durch Druck und Kälte verdichtet, stellen sie wohl immer flüchtige Oele oder Kampherarten dar. Allein sie wurden schon bei den entsprechenden Alkoholen oder Säuren von der Formel $C^n H^n O^4$ besprochen, da sie mit beiden in dem nächsten genetischen Zusammenhang stehen. Wir wollen uns daher hier auf eine kurze Uebersicht über diese, der Natur der Sache nach an verschiedenen Orten aufgezählte Materien und einige allgemeine Bemerkungen über dieselben beschränken.

Es gehören hierher mit Sicherheit folgende Materien:

1. Methylen oder Forme . .	$C^2 H^2$	7. Naphthen	$C^{16}H^{16}$
2. Oelbildendes Gas und Aetherin	$C^4 H^4$	8. Paraamylen	$C^{20}H^{20}$
3. Propylen	$C^6 H^6$	9. Ceten	$C^{32}H^{32}$
4. Butyren (Ditetryl)	$C^8 H^8$	10. Metamylen	$C^{40}H^{40}$
5. Amylen	$C^{10}H^{10}$	11. Ceroten	$C^{54}H^{54}$
6. Caprylen (Oleen)	$C^{12}H^{12}$	12. Melen	$C^{60}H^{60}$

Jedem ächten Alkohol entspricht bis jezt eine Säure $C^n H^n O^4$; wie wir aber schon früher gesehen haben, sind bis jetzt weit mehr solcher Säuren als Alkohole aufgefunden; die vorstehende Zusammenstellung zeigt, dass auch die den Alkoholen korrespondirenden Kohlenwasserstoffe in ziemlich grösserer Anzahl bis jetzt isolirt sind, als ihre Alkohole selbst.

Die Kohlenwasserstoffe $C^n H^n$ sind unter einander, und also auch in ihren entsprechenden Verbindungen und Substituten, homolog. Sie unterscheiden sich von vielen anders zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen durch ihre Fähigkeit, mit wasserfreier SO^3 Verbindungen einzugehen, und lassen sich häufig nur auf diese Art von den sie meist begleitenden anderartigen Kohlenwasserstoffen trennen. Sehr viele von ihnen geben 2 Reihen von Verbindungen mit Chlor, indem in ihrer ersten Reihe Cl (oder ähnliche Materien) einfach substituirt wird, und also der Typus $C^n X^n$ beibehalten wird (wenn $X = H$ oder einem den H vertretenden Körper), in der zweiten Reihe aber $C^n H^n + Cl^2$ als Typus auftritt, und die Substitutionen sich also auf eine ganz andere konstante Atomgruppe ($C^n H^n + {}^2$) zurückführen lassen. Wir haben beim ölbildenden Gas und Propylen früher (S. 216) schon hievon gesprochen.

Schliesslich noch einiges Detail über das Steinöl, das wichtigste Naturprodukt von der Formel $C^n H^n$:

Das Steinöl (Oleum petrae) quillt in vielen auf Steinkohlenlagern geschichteten Erdlagern empor, besonders am kaspischen Meer, in Persien, China, endlich in Italien (bei Ammiano). Es ist wohl nichts anderes als das durch unterirdische Wärme empordestillirte Oel untergegangener Nadelhölzer (Pinien), und tritt theils rein, theils mit Wasser aus Spalten hervor, die meist in bituminösen Schiefern und Kalksteinen sich finden. Das reinste Steinöl, das aus Persien (als Bergnaphtha) herstammt, ist fast farblos und von 0,75 spec. Gewicht. Es ist bei uns höchst selten. Das gewöhnliche Steinöl der Apotheker ist aus einer dunkleren Sorte des Handels durch Rectification gewonnen, gelb, von 0,84 spec. Gewicht und dünnflüssig. Die dunklen dicken Sorten sind meist ganz unrein, und nicht zum Arzneigebrauch zu verwenden.

3. Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^6 + x\, C^2H^2$.

Hierher gehören eine Reihe von Abkömmlingen solcher organischer Säuren, welche von der Säurenreihe $C^n H^n O^4$ wesentlich abweichen, und als die ternären ätherischen Oelen entsprechenden Säuren noch in dieser Familie zur Sprache kommen sollen. Dieselben Kohlenwasserstoffe treten auch im Holz- und Steinkohlentheer auf (nach Cahours und Mannsfield); wir wollen sie hier nur aufzählen, um zu zeigen, dass sie einander homolog seyn müssen und auf obige allgemeine Formel sich zurückführen lassen; ihre Beschreibung folgt bei den Säuren, aus welchen sie hauptsächlich ihren Ursprung nehmen:

Benzol $C^{12}H^6$ Cumol $C^{18}H^{12}$
Toluol $C^{14}H^8$ Cymol $C^{20}H^{14}$.

Das Xylēn $C^{16}H^{10}$ ist bis jetzt nur im Holztheer aufgefunden worden; es ist dem Toluol ausserordentlich ähnlich und siedet bei 130⁰. Frankland vermuthet, dass alle zuvor aufgeführten Materien H-verbindungen anderer Kohlenwasserstoffe seyen, nach Analogie des Sumpfgases und anderer H-verbindungen der Alkoholradikale (s. diese). Sollte diese Vermuthung sich durch Thatsachen bestätigen, so wäre für die Zukunft eine Abtheilung solcher Kohlenwasserstoffe aufzustellen, welche Hydrüre von Kohlenwasserstoffen ausmachen nach der allgemeinen Formel $C^nH^n + H^x$.

4. Kohlenwasserstoffe, für welche noch keine allgemeine Formel gegeben werden kann.

Hierher gehören wieder hauptsächlich Produkte der trockenen Destillation wie Naphthalin $C^{20}H^8$, Chrysen $C^{30}H^8$, Idrialin $C^{30}H^{10}$ und andere, auf die wir in einem besonderen Anhang zu der vorliegenden Familie zurückkommen werden.

B. Sauerstoffhaltige (ternäre) Oele.

Sie haben im Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen höheren Siedpunkt, grösseres specifisches Gewicht, ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen, und eine etwas bedeutendere Löslichkeit in Wasser. Bei der Destillation über schmelzendes Kali werden sie zurückgehalten, und sehr häufig zu Säuren umgewandelt. Man kann sie abtheilen: a. in ternäre Oele, bei welchen kein entschiedenes Radikal aufgestellt werden kann; b. in ternäre Oele, die ein in mancherlei Verbindungen nachweisbares Radikal besitzen. Letztere Abtheilung ist an Interesse und Wichtigkeit weitaus überwiegend.

a. Ternäre Oele ohne nachgewiesenes Radikal.

Bei diesen Substanzen ist keine beständige Atomengruppe erwiesen, als deren Verbindungen die hergehörigen Oele mit auch nur einiger Sicherheit angesehen werden können; es steht desshalb ganz dahin, ob man diese Oele geradezu als direkte Verbindungen der drei Elemente (C, H, O), oder ob man sie als Oxyde, Hydrate, Oxydhydrate u. s. w. eines Kohlenwasserstoffs ansehen will. In einigen Fällen ist es noch am wahrscheinlichsten, dass sie analoge Kohlenwasserstoff- und Wasserverbindungen seyn möchten, wie z. B. das Terpentinölhydrat, das oben besprochen wurde; es lässt sich nämlich in einigen wenigen Fällen das vermuthete Hydratwasser in der That entziehen, so dass die reinen Kohlenwasserstoffe daraus zum Vorschein kommen. Ein Beispiel gibt der Borneokampher. Es wäre dieses eine analoge Ansicht, wie sie früher über die Konstitution der Alkohole und reinen Aether gehegt, jetzt aber verlassen worden ist, die man ja auch als Bi- und Monohydrate von Kohlenwasserstoffen (von Aetherol, Amylen, Methylen etc.) betrachtete. Weitere Versuche können hier erst die nöthige Aufklärung bringen. Wir heben von diesen in ihrer Konstitution ganz zweifelhaften ternären Oelen folgende hervor:

Borneokampher $C^{20}H^{16} + 2\,HO$ (?). Er stammt von *Dryobalanops camphora* und lässt sich aus dem natürlich vorkommenden Kampheröl (auch Camphên oder Borneên $C^{20}H^{16}$), sowie aus dem ätherischen Oel der Baldrianwurzel durch Erhitzen mit Kali künstlich erzeugen. Im Handel findet er sich in krystallinischen Massen; er schmilzt bei 198⁰ und siedet bei 212⁰. Durch Destil-

lation mit wasserfreier PO^5 zerfällt er in Wasser und in Kampheröl, von dem man der Camphêngruppe den Namen gegeben hat. Durch Behandlung mit Salpetersäure verliert der Borneokampher 2 At. H, und wird dadurch zu chinesischem (oder gemeinem) Kampher.

Der Laurineenkampher $C^{20}H^{16}O^2$. Auch chinesischer, japanischer und gewöhnlicher Kampher genannt. Er kommt in verschiedenen Lorbeerarten vor, und zwar in fast allen Theilen derselben, namentlich im Stamm, in den Zweigen und Blättern von *Laurus Camphora;* ausserdem in mehreren Labiaten (so im Rosmarin, Lavendel, einigen Menthaarten, *Origanum*). Künstlich kann er durch Oxydation des Borneokamphers und des Salbeiöls bereitet werden; Döpping erhielt ihn durch wiederholte Destillation des Bernsteins mit Salpetersäure.

Man bereitet ihn in Ostasien durch Sublimation der genannten Theile des Lorbeerkampherbaums in eisernen Kolben mit irdenen Helmen, die mit Reisstroh ausgelegt sind; in Europa wird er gewöhnlich raffinirt, d. h. über etwas gebranntem Kalk nochmals sublimirt. Im Innern der Stämme von Laurus Camphora findet er sich zuweilen in Krystallen abgelagert.

Er ist weiss, durchscheinend, lässt sich mit dem Nagel zerreiben; sein Geruch ist bekannt, sein Geschmack brennend. Ob er gleich erst bei 175⁰ schmilzt und bei 204⁰ siedet, verflüchtigt er sich doch schon beim Liegen an der Luft vollständig. Specifisches Gewicht 0,98. Nur unter Alkoholzusatz lässt er sich pulvern. In Wasser löst sich etwa $\frac{1}{1000}$; wenn sehr kleine Stückchen von ihm auf Wasser geworfen werden, so gerathen sie in eine rotirende Bewegung, die man aus der starken Verdunstung des nicht gelösten Kamphers erklären will. In Alkohol, Aether, Essigsäure und ätherischen Oelen löst er sich leicht. Die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol wird durch Kampher gesteigert. Er ist ein sehr wichtiges Arzneimittel, und dient überdiess zur Abhaltung von Motten und Milben aus Pelzwerk und Kleidern.

Von Chlor wird er nicht angegriffen; dagegen durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Phosphorchlorür, wo er ein Chlorsubstitut liefert: $C^{20}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^{10}}{Cl^6}O^2$. Brom verbindet sich mit dem Kampher geradezu zu schönen rothen Prismen. Durch Destillation über wasserfreie PO^5 gibt er Wasser ab, wobei ein Oel $C^{20}H^{14}$ auftritt, das man Camphogen genannt hat. Alkali greift in der Kälte den Kampher nicht an, wohl aber bei 400⁰, wo es daraus die Champholsäure erzeugt, die sich aber in der Zusammensetzung nur durch einen Ueberschuss von 2 Wasseratomen vom Kampher unterscheidet. Wird die Campholsäure über PO^5 destillirt, so geht ein bei 135⁰ siedender Kohlenwasserstoff Campholen über. Durch Erhitzen mit NO^5 erhält man aus dem Kampher die Kamphersäure $C^{20}H^{14}O^6 + 2\,HO$; sie ist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, und bildet mit wasserfreier SO^3 eine gepaarte Säure, Sulphocamphersäure. Die Krystalle der $\overline{\text{Camph}}$ schmelzen bei 70⁰ und verlieren in höherer Temperatur ihr Wasser, so dass die $\overline{\text{Camph}}$ wasserfrei erhalten werden kann.

Durch trockene Destillation des camphersauren Kalks erhält man neben anderen Produkten ein Oel, welches Gerhardt mit dem Namen Phoron bezeichnet. Es hat die Formel $C^{18}H^{14}O^2$ und lässt sich als Hydrat des Cumols betrachten ($C^{18}H^{12} + 2\,HO$); durch wasserfreie PO^5 wird es in Cumol übergeführt (s. dieses). Das Phoron ist leichter als Wasser, färbt sich an der Luft, siedet bei 208⁰ und wird von Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst.

Die sauerstoffhaltigen Oele der Pfeffermünze und anderer Menthaarten, des Rosmarins, Thymians, des Lavendels, des Wurmsaamens und Wermuths sind in der Zusammensetzung und manchen Eigenschaften dem Laurineenkampher analog. Ueber die Konstitution der blauen Oele der Kamillen, der römischen Kamillen, der Wohlverleih und der Schaafgarben ist noch sehr wenig bekannt.

Das Rautenöl enthält den Aldehyd der Caprinsäure $C^{20}H^{20}O^{2}$, das römische Kamillenöl liefert beim Erhitzen mit Kalilösung einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{8}$ und $\overline{Val}$; beim Schmelzen mit Kalihydrat die Angelicasäure.

Die Stearoptene, welche in vielen Ranunculaceen, in Arumarten, in *Asarum europaeum*, in der Alantwurzel und anderwärts vorkommen, vermitteln die Schärfe oder den gewürzhaften Geruch und Geschmack, welche diese Pflanzen hauptsächlich im frischen Zustande darbieten. Bei längerem Liegen und namentlich sorgloser Aufbewahrung werden die Stearoptene verflüchtigt und die Pflanzen eben dadurch völlig unwirksam. Der Raum gestattet nicht, alle diese Stearoptene wie das Asarin ($C^{20}H^{13}O^{5}$), Anemonin, Helenin $C^{15}H^{10}O^{2}$) u. A. einzeln aufzuführen; dagegen verdient das Cantharidin einer besonderen Erwähnung.

Das Cantharidin $C^{10}H^{6}O^{4}$ ist eine thierische Kampherart, die im Pflanzenreich nicht aufgefunden ist; es findet sich in verschiedenen Insekten, besonders aber in den spanischen Fliegen und überhaupt in der Gattung Lytta. Man bereitet es durch Verdunsten des weingeistigen Cantharidenauszugs, und Lösen des Cantharidins daraus mit Aether. Es krystallisirt aus letzterem in glimmerartigen Schuppen, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen; in Wasser und kaltem Weingeist ist es unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich. Schon in kleinen Gaben innerlich genommen, bewirkt es heftige Magenentzündung, und wirkt ausserdem noch sehr reizend auf das Harn- und Genitaliensystem; auf der Haut zieht es Blasen. Es ist übrigens letzteres Verhalten wohl nur eine Steigerung der Eigenschaft vieler anderer Oele, auf die Haut etwas reizend und rothmachend einzuwirken. Die Wirksamkeit der Blasenpflaster hängt grösstentheils von dem Gehalt an Cantharidin ab. — Städeler hat in den Anacardiumfrüchten eine ölige Substanz entdeckt, die zwischen fetten und ätherischen Oelen in der Mitte steht, beim Erwärmen schwach angenehm riecht, beim Erhitzen aber zersetzt wird; er nannte sie Cardol und gab ihr die Formel $C^{42}H^{31}O^{4}$. Das Cardol wirkt vielleicht noch energischer blasenziehend als das Cantharidin, und es sollen bei ihm gar keine Nebenwirkungen eintreten, welche bei dem Cantharidin oft nicht ausbleiben.

Zur Anwendung für medizinische Zwecke ist die vollkommene Reinheit des Cardols durchaus nicht nöthig; die Anacardiumfrüchte brauchen nur, nachdem sie von den Kernen befreit sind, zerquetscht, mit Alkohol ausgezogen, und der Auszug mit frischgefälltem PbO digerirt zu werden, bis keine Reaktion auf Lackmus mehr bemerkbar ist. Von der filtrirten Flüssigkeit wird dann der Alkohol grösstentheils abdestillirt, und der Rückstand mit warmem Wasser vermischt, worauf sich das Cardol als ölige Schicht abscheidet.

Die Fermentole sind ebenfalls sauerstoffhaltige ternäre Oele, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist. Sie werden, wie ihr Name besagt, durch eigenthümliche, noch nicht näher erforschte Gährungsvorgänge aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, besonders Blättern, künstlich erzeugt, indem man

sie bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung lässt, dann das Wasser abdestillirt, und neue Portionen der gegohrenen Masse mit so gesättigtem Wasser wieder destillirt, bis sich das Oel in Substanz ausscheidet. Diese Oele haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch, und wurden z. B. aus Blättern von Eichen, Enzian u. A. erhalten. Man weiss sehr wenig über ihre Eigenschaften und ihre chemische Natur; immerhin aber ist ihr Ursprung bemerkenswerth, indem sie dadurch mit den Alkoholen, und namentlich dem Amylalkohol, in eine gewisse Analogie treten; um so mehr als letzterer seinen äusseren Eigenschaften nach von einem ätherischen Oele nicht unterschieden werden kann.

Durch Einwirkung von wässriger Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich mehrere Oele, so das Furfurol und Fucusol.

Das Furfurol (von furfur, Kleye) oder künstliche Ameisenöl gewinnt man auf diese Art aus Mehl, Kleye, Leinölkuchen, Mahagoniholz, Sägespänen etc., und bei der künstlichen Bereitung der Ameisensäure (S. 224). Es ist ein farbloses zimmtähnlich riechendes Oel von 1,16 spec. Gewicht, und siedet bei 162⁰. Auffallenderweise hat es die Formel eines Kohlenhydrates ($C^{10}H^4O^4$), während alle anderen aromatischen Oele einen Ueberschuss von H zeigen. An der Luft färbt es sich gelb bis braun, schneller durch künstliche Oxydation. Im reinen Zustand wird es durch concentrirte Mineralsäuren nicht roth, wohl aber wenn es Harz oder ein anderes Oel, Metafurfurol enthält, welches sich gleichzeitig mit ihm erzeugt. Durch Salpetersäure wird das Furfurol zu Kleesäure, das Metafurfurol zu Oxypicrinsäure. — Die Haut wird durch Furfurol stark gelb gefärbt.

Fownes vermuthet, dass es hauptsächlich aus den inkrustirenden Materien seinen Ursprung nehme, da weder Cellulose im reinen Zustande, noch Zucker, noch Proteïnkörper dasselbe liefern. Da alle Phanerogamen dasselbe Oel geben, hat man den Schluss gezogen, dass der wesentliche Bestandtheil der inkrustirenden Materien in ihnen allen identisch sey (?).

Durch SNH^4 entsteht aus Furfurol das Thiofurfurol $C^{10}H^4O^2S^2$, worin also 2 O durch 2 S ersetzt sind. Es bildet gelbliche Krystalle. — Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol, worauf wir beim Furfurin zurückkommen werden.

Das Fucusol. Während die Phanerogamen mit verdünnter Schwefelsäure Furfurol liefern, erzeugen die Algen (wahrscheinlich auch die Moose und Flechten) damit das letzterem isomere Fucusol. Die Farrenkräuter geben ein Oel, das zwischen beiden in der Mitte steht. Das Fucusol ist in den meisten Eigenschaften dem Furfurol höchst ähnlich; mit ClH färbt es sich aber grün, mit Kali gelb, dann roth. Es löst sich in 14 Theilen kalten Wassers und 12 Theilen concentrirten Ammoniaks. Stenhouse.

b. Ternäre Oele, in welchen ein Radikal nachgewiesen ist:

Diese Oele geben zu einer ganzen Reihe von Verbindungen und Umsetzungen Veranlassung, in deren Erklärung die Voraussetzung eines bestimmten zusammengesetzten Radikals die wesentlichsten Dienste leistet. Leider sind aber zwei verschiedene Ansichten über die Zusammensetzung dieser Radikale neben einander aufgestellt, und es ist dadurch in ein ohnediess ziemlich verwickeltes Kapitel noch eine nicht geringe Verwirrung der Namen und Begriffe gebracht worden.

Nach der einen dieser Betrachtungsweisen werden in diesen Oelen und ihren Verbindungen nur binäre, aus C und H bestehende Radikale angenommen; diese können theils für sich Verbindungen eingehen, theils eine Portion H verlieren, und so H-ärmere Radikale liefern, ein Verhältniss wie wir es in ausgebildetem Grade bei der Alkoholfamilie antrafen. Die ätherischen Oele, in welchen die H-reicheren Radikale vorhanden sind, wären dann einfach deren Oxyde. Diese Ansicht wurde besonders von Löwig und Berzelius gestützt, die beide überhaupt keine sauerstoffhaltigen Radikale anerkennen.

Nach der zweiten Betrachtungsweise, die von Liebig, Dumas und sehr vielen anderen Chemikern getheilt wird, sind die Radikale dieser ternären Oele selbst ternär, sauerstoffhaltig, und die sie enthaltenden ätherischen Oele sind deren Wasserstoffverbindungen, Hydrüre.

Es ist sehr schwer zu sagen, welche dieser beiden Theorieen, die alsbald an einem speciellen Fall erläutert und vergleichbar gemacht werden sollen, den Vorzug verdiene, da bei der Erklärung der zahlreichen Umsetzungsprodukte dieser Oele bald die eine, bald die andere Ansicht einfacher und fasslicher erscheint. Doch dürfte die letztgenannte Ansicht hier vielleicht desshalb am passendsten gewählt werden, weil sie diejenige ist, welche durch die Arbeiten von Liebig und Wöhler, so wie durch die der französischen Chemiker seither die verbreitetste, also auch dem Anfänger in der Chemie zugänglichste gewesen ist.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen dieser Oele mit organischen Paarlingen; diese gepaarten Substanzen sind theils indifferente kystallinische oder ölige Stoffe (wie Salicin, Amygdalin, dann Cinnamein u. A.), theils Säuren (z. B. die Mandelsäure). Als Paarling kann auch Harnstoff auftreten (so das Benzoilureïd, ein von Laurent dargestelltes Kunstprodukt).

Eine bezeichnende Eigenschaft der hierher gehörigen Oele ist (ausser ihrer grossen übrigen Zahl von Abänderungsweisen, bei welchen eine konstante Atomgruppe in ihnen bemerklich ist) namentlich auch ihre Neigung zu höherer Oxydation, wobei sie dann bestimmte Säuren liefern. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt oft schon beim blossen Stehen an der Luft, besonders leicht aber unter Mitwirkung von Wärme durch fixe Alkalihydrate; der H des Hydratwassers der letzteren entweicht dann gasförmig. In dieser Hinsicht schliessen sie sich an die Alkohole und Aldehyde derselben an.

Die aus diesen Oelen durch Oxydation erzeugten Säuren geben mit Salpetersäure allein gewöhnlich einfache, durch ein Gemisch von NO^5 und SO^3 doppelte Nitroverbindungen (z. B. einfach und doppelt Nitrobenzoësäure, d. h. eine Benzoësäure, in welcher das erstemal 1 H, das zweitemal 2 H durch NO^4 oder 2 NO^4 sich ersetzt findet). Cahours.

Einige Salze dieser Säuren liefern bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, die durchaus als ätherische Oele erscheinen, und 2 At. C weniger enthalten als das Radikal der Säuren oder des ternären ätherischen Oels, aus dem die Säure hervorgegangen ist. So haben die

Benzoylverbindungen 14 C, das Benzên 12 C
Cuminyl „ „ 20 C, das Cumên 18 C u. s. w.

Die Kohlenwasserstoffe selbst wieder geben durch Substitutionen und Paarungen zu interessanten und zahlreichen neuen Produkten Veranlassung.

Durch Phosphorchlorid werden die Oele dieser Gruppe, sowie ihre Säuren in der Art verändert, dass 2 At. Chlor in sie ein-, und 2 At. O aus ihnen austreten; gewöhnlich entsteht so aus dem Phosphorchlorid das sogenannte Phosphoroxychlorid (PCl^3O^2). Cahours. (Vgl. S. 44).

a) Benzoylreihe.

Das Oel, aus welchem diese grosse, besonders durch Liebig und Wöhler, später durch Laurent u. A. vielfach durchforschte Körpergruppe mittelbar oder unmittelbar ihren Ursprung nimmt, ist das sogenannte Bittermandelöl.

Dieses Oel, aus $C^{14}H^6O^2$ bestehend, lässt sich betrachten als das Hydrür eines ternären Radikals, des sogenannten Benzoyls, oder aber wieder als das Oxyd eines binären Radikals, das Pikramyl (πικρος, bitter; *amyl* soll an *amygdalus*, Mandel, erinnern) genannt wurde. Natürlich können nach diesen zwei verschiedenen Ansichten die beiderseitig vorausgesetzten Radikale nur in ihrem Kohlenstoffgehalt identisch seyn, sie können aber in ihrem H-gehalt differiren, da bei der Benzoyltheorie 1 At. desselben ausserhalb des Radikals, bei der Pikramyltheorie aller H innerhalb des Radikals gedacht wird. Folgende Beispiele aus der Benzoylgruppe mögen diese Verschiedenheiten in der Deutung vor Augen stellen:

Ansicht der ternären Radikale.	Ansicht der binären Radikale.
Radikal: $= C^{14}H^5O^2 =$ Benzoyl (Radikal)	$C^{14}H^5$ Benzoyl — H-ärmeres Radikal. $C^{14}H^6$ Pikramyl — H-reicheres Radikal.
Bittermandelöl: Benzoylhydrür $= C^{14}H^5O^2 + H$ . .	$C^{14}H^6 + O^2 =$ Benzoyloxydhydrat $C^{14}H^5 + O + HO$ oder auch Pikramylbioxyd.
Das sogenannte Chlorbenzoyl $= C^{14}H^5O^2 + Cl$ . .	$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{Cl} + O^2$, d. h. Pikramyloxyd, in welchem 1 H gegen 1 Cl ausgewechselt ist. Oder $C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{Cl} + O + HO$, d. h. gechlortes Benzoyloxydhydrat.
Das Benzoylsulfür $C^{14}H^5O^2 + S$.	$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{S} + O^2$, d. h. geschwefeltes Pikramylbioxyd. Oder $C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^4}{S} + O + HO$, d. h. geschwefeltes Benzoyloxydhydrat.
Benzoësäurehydrat $C^{14}H^5O^2 + O + aq$	$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{O} + O^2 + HO$, d. h. Pikramylbioxydhydrat, in welchem 1 H gegen 1 O ausgewechselt ist. Oder $C^{14}H^5 + O^3 + aq$, d. h. Benzoyltritoxydhydrat.
Benzamid $C^{14}H^5O^2 + NH^2$ . . .	$C^{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H^5}{NH^2} + O^2$, d. h. Pikramyloxyd, in welchem 1 H gegen 1 Amid ausgetauscht ist.

Das Radikal Benzoyl ($C^{14}H^5O^2$) ist als Radikal nicht dargestellt. Dagegen ist ein weiter unten zu beschreibender Stoff, unter dem Namen Benzoëoxyd bekannt, welcher ihm isomer ist; überdiess ist ihm ein weiterer Körper, das sog. Benzyl, polymer, indem das letztere aus $C^{28}H^{10}O^4$ besteht.

Wenn das ternäre Radikal (Benzoyl) für sich nicht dargestellt ist, so ist es ebenso wenig das von anderen Chemikern eben so genannte binäre Radikal ($C^{14}H^5$); dagegen ist es in der That Laurent gelungen, das Radikal ($C^{14}H^6$) Pikramyl zu isoliren und zwar in einer Form, in welcher es noch viele Eigenschaften eines Radikals beibehalten hat. Diese Existenz des Radikals Pikramyl, aus welchem durch Oxydation Bittermandelöl erzeugt werden kann, könnte neben manchen anderen Gründen der zweiten Theorie (von den binären Radikalen) einen gewissen Vorzug ertheilen, doch bleiben auch der Theorie von den ternären Radikalen Auswege genug, die Existenz einer Verbindung $C^{14}H^6$ zu erklären, indem man z. B. dasselbe für ein abgeleitetes Radikal aus der Benzoylgruppe erklärt.

Verlassen wir aber den Theorieenstreit, um auf die Beschreibung des Thatsächlichen überzugehen.

Das oben erwähnte Benzyl, welches die doppelte Formel des hypothetischen (Liebig- und Wöhler'schen) Benzoyls hat, wird durch Chlor oder concentrirte Salpetersäure aus dem Benzoin (siehe unten) gewonnen. Es krystallisirt in schwefelgelben 6seitigen Säulen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 90°, ist flüchtig, in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich. Ein Theil seines O kann durch H künstlich ersetzt werden, wodurch man das Hydrobenzyl ($C^{28}H^{10}H^2O^2$) erhält. Durch blosse Wasseraufnahme wird das Benzyl zu einer Säure, der Benzylsäure ($C^{28}H^{10}O^4 + 2\ HO$). Ausserdem liefert es durch Substitution seines H durch Haloide, Amid, NO^4 u. A. eine Menge theoretisch nicht uninteressanter Produkte, die durch Umsetzung selbst wieder zu zahlreichen neuen Körpern Veranlassung geben.

Die wichtigsten Verbindungen in der Benzoylreihe sind aber diejenigen, in welchen die Formel $C^{14}H^5O^2$, d. h. das hypothetische Benzoyl, sich als das Radikal oder der Typus ihrer konstanten Atomgruppe erweist. Hierher gehört obenan das Bittermandelöl.

Benzoylhydrür, Bittermandelöl, $C^{14}H^5O^2 + H$, oder Pikramylbioxyd (s. oben) tritt in den Pflanzen selten schon fertig gebildet auf, dagegen sehr häufig in einer complicirten, ganz eigenthümlich gebundenen Form in der Familie der Drupaceen, nämlich in dem Amygdalin (siehe dieses später). Dieses Amygdalin findet sich nicht in den süssen, dagegen in reichlicher Menge in den bitteren Mandeln, ausserdem noch in kleinerer Quantität in anderen Pflanzen derselben Familie. Durch die Berührung mit dem früher beschriebenen Emulsin, das in allen Saamen der Drupaceen vorkommt, und mit Wasser zersetzt sich das Amygdalin in (etwa 41%) Bittermandelöl, ausserdem in Blausäure und andere Stoffe. Trockene bittere Mandeln können Jahre lang aufbewahrt werden, ohne Bittermandelöl zu erzeugen, erstens weil zur Entstehung des letzteren Wasser nöthig ist und vielleicht auch weil Amygdalin und Emulsin in den bitteren Mandeln in gesonderten Behältern sich vorfinden. Die durch Destillation von zerquetschten bitteren Mandeln mit Wasser erhaltene Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung von Bittermandelöl und Blausäure.

Auch durch Zersetzungen von Amygdalin durch gewöhnliche chemische Einwirkungen, z. B. durch oxydirende Körper, wird häufig Bittermandelöl entwickelt. Die merkwürdigste Entstehungsart dieses Oels ist aber diejenige, wo es unter den Oxydationsprodukten von Leim oder Proteïnstoffen erscheint (Persoz).

Das gewöhnlich vorkommende Bittermandelöl enthält als Hauptverunreinigung Blausäure, deren Geruch dem des Oels zwar nicht identisch, aber in hohem Grade ähnlich ist. Durch Schütteln mit Eisenchlorür und Kalkhydrat und darauf folgende Rectification über gebranntem Kalk, werden Blausäure, eingemengte Benzoësäure und Wasser entfernt.

Das reine Oel ist farblos und dünnflüssig, von blausäureähnlichem Geruch und nicht giftig, wenn es ganz rein von Blausäure innerlich gegeben wird; es geht dabei als Hippursäure in den Harn über (Frerichs und Wöhler). Es schmeckt brennend, siedet bei 180°, hat ein spec. Gew. von 1,04 und löst sich in 30 Theilen Wasser; in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Mit wasserfreier SO^3 bildet es eine gepaarte Verbindung. Der Luft ausgesetzt bildet es allmählig Benzoësäure, indem es geradezu 2 O aufnimmt:

$$C^{14}H^5O^2 + H = C^{14}H^5O^2 + O + HO.$$
$$+ 2O \qquad \text{Benzoësäurehydrat.}$$

Durch schmelzendes Kalihydrat kann diese Umwandlung schnell, aber unter H-Entwicklung bewirkt werden, indem benzoësaures Kali entsteht. Dieses Verhalten lässt das Bittermandelöl als den Aldehyd der Benzoësäure, oder also als Hydrat des ersten Benzoyloxyds erscheinen, während die Benzoësäure das Hydrat des dritten Benzoyloxyds darstellt. — Ist das Bittermandelöl, besonders das unreine, blausäurehaltige, längere Zeit mit wässrigen Alkalien in Berührung, so bildet sich das ihm polymere Benzoin (oder Bittermandelölkampher), das aus $C^{28}H^{12}O^4$ zusammengesetzt ist; dieses krystallisirt in farblosen, glänzenden Säulen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 120° und verdampft dann unzersetzt; durch eine rothglühende Röhre geleitet, wird es wieder zu Bittermandelöl. Chlor und Salpetersäure entziehen ihm 2 At. H und verwandeln es so in Benzyl (siehe S. 250). Mit Ammoniak erzeugt es Benzoinamid, welches dem Benzamid polymer ist. Eine alkoholische Kalilösung färbt sich mit Benzoin blau und beim Erwärmen entsteht Benzylsäure. Wird das Benzoin mit Alkohol und Schwefelammonium zusammengebracht, so tauscht sich sein ganzer Sauerstoffgehalt gegen Schwefel aus, es entsteht ein weisses amorphes Pulver, welches stark knoblauchartig riecht und besonders desshalb Beachtung verdient, weil es durch trockene Destillation neben anderen Produkten das Pikramyl, jenen aus $C^{14}H^6$ bestehenden Kohlenwasserstoff liefert, den Einige für das Hauptradikal der Benzoylgruppe erklären.

Dieses Pikramyl (auch Stilbên genannt) krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln, ist nur in Aether leicht löslich, kocht bei 292° und bildet ein farbloses Gas (Laurent). Durch Chromsäure lässt es sich zu Bittermandelöl oxydiren, indem es 2 At. O aufnimmt. Es verbindet sich theils unmittelbar, theils mittelbar mit manchen Stoffen, z. B.

Chlorpikramyl	$C^{14}H^6 + Cl^2$
Schwefelpikramyl	$C^{14}H^6 + S^2$
Azopikramyl	$O^{14}H^6 + N^2$
Pikramylbioxyd	$C^{14}H^6 + O^2$ (Bittermandelöl).

Ausserdem gibt es noch zu einer sehr zahlreichen Reihe von Substitutionsprodukten das Material; dieselben wurden von Laurent gründlich erforscht, bieten bis jetzt aber nur theoretisches Interesse dar.

Da sich das Pikramyl, wie wir aus den ebengenannten Formeln ersehen, als

zweibasisches Radikal verhält, d. h. immer mit 2 At. eines andern Körpers vereinigt, so wird von manchen Chemikern seine Formel zu $C^{28}H^{12}$ verdoppelt, wo es dann einbasisch wäre.

Das Bittermandelöl und die ihm polymeren Stoffe scheinen sehr geneigt zu seyn, gepaarte Verbindungen einzugehen; eine solche ist, wie oben gesagt wurde, wahrscheinlich das Amygdalin, dann das Benzoilureïd (s. den Harnstoff), ferner die Mandelsäure, die aus einer gesättigten Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in Wasser beim Abdampfen mit etwas Salzsäure sich erzeugt (Winkler). Später zeigte Liebig, dass sie eine gepaarte Ameisensäure ist, nämlich $C^{14}H^6O^2$ + Ameisensäure = Mandelsäure. Wahrscheinlich entsteht hier die Ameisensäure durch Umsetzung der wässrigen Blausäure (s. diese).

Die Mandelsäure ist ziemlich stark sauer und riecht kaum nach Bittermandelöl; bei ihren Zersetzungen entstehen immer Bittermandelöl und Ameisensäure oder deren beiderseitige Umsetzungsprodukte (Liebig).

Wird Bittermandelöl mit Chlorgas bei Ausschluss von Wasser zusammengebracht, so erzeugt sich Chlorbenzoyl $C^{14}H^5O^2 + Cl$ neben Salzsäure. Es ist ersteres eine farblose, übelriechende und die Augen sehr angreifende Flüssigkeit, welche bei 195⁰ siedet und mit warmem Wasser zusammenstehend in Salzsäure und Benzoësäure sich umsetzt ($C^{14}H^5O^2Cl + 2HO = C^{14}H^6O^4 + ClH$). Behandelt man das Chlorbenzoyl mit Brom-, Jod- oder Schwefelkalium, so erhält man Chlormetall und das entsprechende Brom-, Jod oder Schwefelbenzoyl. Ueberhaupt verhält sich Chlorbenzoyl ganz als die Chlorverbindung eines ternären Radikals. Phosphorsuperchlorid ($PhCl^5$) erzeugt aus Bittermandelöl Phosphoroxychlorid und den von Cahours entdeckten Körper Chlorobenzol $C^{14}H^6Cl^2$, also ein Bittermandelöl, dessen O durch Chlor vertreten ist. Das Chlorobenzol ist eine farblose, beim Erwärmen durchdringend riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und siedet bei 206⁰. Durch ($SH + SK$) entsteht aus ihm Sulfobenzol $C^{14}H^6S^2$, welches dem Schwefelpikramyl isomer ist.

Benzoësäure ($C^{14}H^5O^2 + O + HO$. Symbol; $\bar{B}z$). Diese neben dem Bittermandelöl wichtigste Substanz aus der Benzoylreihe war früher nur als Bestandtheil des Benzoëharzes bekannt, während es jetzt erwiesen ist, dass sie auf mannigfache Weise von selbst entsteht oder künstlich bereitet werden kann. So erzeugt sie sich bei der Oxydation von Bittermandelöl, indem dieses geradezu 2 Atom O aufnimmt; so bildet sie sich aus den meisten Benzoylkörpern, aus dem Peru- und Tolubalsam, aus verschiedenen Harzen (wie Drachenblut, Guajak u. A.), aus dem Zimmtöl, aus der Hippursäure, ja sogar aus Proteïn- und Leimkörpern durch gewisse Umsetzungs-, besonders Oxydationsprocesse.

Am leichtesten erhält man sie (nach Mohr) durch Sublimation in einem flachen eisernen Topf, über dessen Mündung man ein Blatt Löschpapier spannt und an den Rändern festklebt. Auf dieses Blatt wird eine Tute von Packpapier aufgesetzt, die man auf die Ränder des Topfes befestigt; das gepulverte Benzoëharz, das sich in dem Topf befindet, wird nun im Sandbade mehrere Stunden mässig erhitzt; nach dem Erkalten findet man den Innenraum der Tute von den weissesten glänzenden Krystallen bedeckt. Das Löschpapier, durch welches hierbei die Säuredämpfe streichen müssen, dient gleichsam als Filter für dieselben, indem es das brenzliche gelbe Oel zurückhält; zugleich verhindert es das Zurückfallen der sublimirten Säure in den Topf, in welchem das Harz zurückbleibt. Die durch Sublimation gewonnene Säure enthält

noch eine Spur eines vanilleartig riechenden Stoffes beigemengt. — Auf nassem Wege ist die Ausbeute an Säure aus dem Benzoëharz ziemlich beträchtlicher, aber die Reinigung umständlicher; man kocht dabei das gepulverte Harz mit einer Kalkmilch aus, seiht den gelösten benzoësauren Kalk von der unlöslichen Harzkalkverbindung ab, dampft das Filtrat etwas ein und übersättigt es kochend mit Salzsäure, wo beim Erkalten die Säure anschiesst.

Die völlig reine Benzoësäure ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, aber mit kratzendem Nachgeschmack, schmilzt bei 120⁰ und sublimirt bei 145⁰; ihre Dämpfe wirken auf die Schleimhäute der Sinnesorgane reizend und lassen sich anzünden. Sie löst sich in 200 Theilen kalten und 25 Theilen kochenden Wassers; in Alkohol und Aether ist sie leichter löslich. Auch durch Vitriolöl wird sie aufgelöst und durch Wasserzusatz wieder unverändert daraus abgeschieden. Ueberhaupt ist sie eine schwer veränderliche Substanz. Ueber rothglühenden Bimsstein geleitet, zerfällt sie in Kohlensäure und das bei den benzoësauren Salzen zu beschreibende Benzin. — Durch Chlor können in der Benzoësäure 1, 2 oder 3 At. H ersetzt werden, aber nicht mehr (Stenhouse). Mit NO^4 existiren zwei Substitute, nämlich Nitro- und Binitrobenzoësäure, die zur Bildung von Amidverbindungen Veranlassung geben können. Wie die $\overline{Bz}$ als Hippursäure in den Harn übergeht, so die Nitrobenzoësäure ($C^{14}H^4NO^4O^3 + HO$) als Nitrohippursäure. Mit SO^3 gibt die $\overline{Bz}$ eine gepaarte Säure ($C^{14}H^4O^3 + S^2O^5 + 2HO$), welche farblose zerfliessende Krystalle bildet. — E. Kopp will eine Parabenzoësäure entdeckt haben, die der Benzoësäure isomer, aber amorph sey; doch fehlen noch nähere Angaben darüber.

Die benzoësauren Salze haben oft einen süsslichen und etwas kratzenden Geschmack. Da die Benzoësäure eine sehr geringe Affinität hat, werden sie von den meisten Säuren zersetzt, wo dann die in kaltem Wasser so schwer lösliche Benzoësäure sich abscheidet. — Ihre Mehrzahl ist in Wasser, viele sind auch in Alkohol löslich. Von den zimmtsauren Salzen, denen sie, wie die beiden Säuren selbst untereinander, sehr ähnlich sind, unterscheidet man die benzoësauren Salze dadurch, dass sie beim Destilliren mit Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali kein Bittermandelöl liefern, während durch Oxydation der Zimmtsäure solches erzeugt wird.

Die benzoësauren Alkalien sind schwer zu krystallisiren; die benzoësauren alkalischen Erden sind in kaltem Wasser meist schwierig löslich. Das benzoësaure (wie das bernsteinsaure) Ammoniak wird in der Analyse zuweilen zur Fällung des Eisenoxyds und seiner quantitativen Trennung von Mangan, Zink und Nickel benutzt. Man versetzt hierbei die Lösung der Metalloxyde mit Salmiak und neutralisirt sie mit Ammoniak so weit, dass ein kleiner Theil von Eisenoxyd ausfällt und beim Schütteln sich nicht mehr löst; dann setzt man das neutrale benzoësaure Ammoniak zu und filtrirt das benzoësaure Eisenoxyd ab. Uebrigens geben auch einige Erden mit $\overline{Bz}$ unlösliche Verbindungen. Von den benzoësauren Salzen ist keines officinell, dagegen die $\overline{Bz}$ selbst; sie verwandelt sich beim Durchgang durch den Thierorganismus in Hippursäure (s. diese). — Der Benzoëäther ($\overline{Bz} + AeO$) ist ein aromatisches Oel, schwerer als Wasser, und siedet bei 209⁰.

Benzoëoxyd, $C^{14}H^5O^2$, hat die Zusammensetzung des Liebig'schen (hypothetischen) Benzoyls und des ihm polymeren Benzyls. Es ist aber mit diesen

beiden Körpern in seinen Eigenschaften nicht zu vergleichen. Man erhält es durch die trockene Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, wo bei 200⁰ ein Oel übergeht, das beim Erkalten erstarrt und aus $\overline{Bz}$, Benzoëoxyd und einer öligen Substanz besteht. Durch Fliesspapier schafft man die letztere weg, durch eine heisse Sodalösung die Benzoësäure. Das Zurückbleibende wird gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind vierseitige rhombische Prismen, hart, zwischen den Zähnen knirschend; sie riechen etwas Geranium-artig (Ettling und Stenhouse) und schmelzen bei 70⁰. Durch schmelzendes Kalihydrat werden sie unter H-Entwicklung zu Benzoësäure.

Benzin $C^{12}H^{6}$ (auch Benzol). Destillirt man 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen Kalkhydrat, so bildet sich kohlensaurer Kalk und es sammelt sich auf dem übergehenden Wasser eine farblose Flüssigkeit, welche, über gebranntem Kalk rectificirt, reines Benzin ist. Dasselbe kann auch durch Hinüberleiten von Benzoësäuredämpfen über rothglühenden Bimsstein erhalten werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruche, 0,85 spec. Gew.; sie siedet bei 86⁰ und wird bei 0⁰ krystallinisch. Dieses Benzin liefert rücksichtlich der Zahl und Mannigfaltigkeit seiner Umsetzungsprodukte ein Musterbild einer Stammsubstanz, d. h. eines Stoffes, der durch Verbindungen, Substitutionen und andere Abänderungen zu einer ganzen Reihe von Körpern Veranlassung geben kann. Besonders merkwürdig sind die Alkaloide und N-Verbindungen, die aus ihm gewonnen wurden. Wir wollen nur einige Beispiele beifügen:

$\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ NO^{4} \end{matrix}$ ist Nitrobenzin, eine gelbe Flüssigkeit von süsslichem Geschmack und Zimmtgeruch; durch Zink und verdünnte Säure kann diesem Nitrokörper aller O entzogen werden, während 2 At. H in die Verbindung eingehen, und so entsteht die bei den organischen Basen ausführlich zu besprechende Materie, Anilin: $C^{12}H^{7}N$. Das Sulfobenzin ist ein Benzin, in welchem 1 H durch SO^{2} ersetzt ist. Eine weingeistige Lösung des Nitrobenzins liefert bei der Destillation mit weingeistiger Kalilösung ein rothes Destillat, aus welchem sich grosse Krystalle ausscheiden; sie sind in Wasser unlöslich, ohne Veränderung löslich in concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure und heissen Stickstoffbenzol ($C^{12}H^{5}N$). Durch Einwirkung von Chlor auf Benzin erhält man im Sonnenlicht eine krystallinische Masse Chlorbenzin $C^{12}H^{6} + Cl^{6}$, welche an Kalitinktur 3 At. ClH abgibt und hernach bei Wasserzusatz ein Oel abscheidet: Chlorbenzid $\begin{matrix} C^{12}H^{3} \\ Cl^{3} \end{matrix}$.

Uebrigens lässt sich das Benzin durchaus nicht blos aus Benzoësäure erhalten; es entsteht durch die trockene Destillation verschiedener organischer Körper, z. B. der Steinkohlen (Mansfield), der fetten Oele (Faraday); dann bei der Erhitzung von Citronenöl, von Phthalinsäure, von sehr vielen Benzoylkörpern mit überschüssigem Kalk. Mitscherlich betrachtete die $\overline{Bz}$ aus Benzin und Kohlensäure zusammengesetzt; $C^{12}H^{6} + 2\,CO^{2}$ = Benzoësäurehydrat; aber diese Ansicht ist nicht anwendbar auf die wasserfreien benzoësauren Salze.

Neben dem Benzin erzeugt sich bei der Destillation von $\overline{Bz}$ mit Kalk noch ein in prachtvollen goldgelben Nadeln krystallisirender Körper, das Benzophenon $C^{26}H^{10}O^{2}$, welcher mit dem sogleich zu erwähnenden Benzon isomer ist. Mit Kalikalk erhitzt zerfällt dieser Körper bei 260⁰ gerade auf in $\overline{Bz}$KO und in Benzin. Aus der Binitroverbindung jenes Körpers $\begin{matrix} C^{26}H^{8}O^{2} \\ 2(NH^{4}) \end{matrix}$ wurde mit Schwefelammonium ein Alkaloid, das Flavin, dargestellt.

Kolbe vermuthet, dass das Benzin als Phenylwasserstoff ($C^{12}H^5+H$) zu betrachten sey, weil aus seinem Verhalten zu NO^5 und SO^3 hervorgeht, dass 1 At. H in ihm unter anderer Form enthalten sey, als die übrigen 5 H-Atome. Daher erklärt sich denn, warum das Nitrobenzol vom Benzol wesentlich abweicht, während das Binitrobenzol doch dem Nitrobenzol höchst ähnlich ist.

Laurent und Gerhardt haben unter dem Namen Diphenreihe verschiedene von ihnen dargestellte Verbindungen beschrieben, in welchen das Molekül Benzin (oder auch Phenyl $C^{12}H^5$) verdoppelt anzunehmen ist.

In dem gereinigten Stearopten des Cassiaöls ist neuester Zeit durch Rochleder u. Hlasiwetz ein Körper aufgefunden worden, welcher offenbar mit der Benzoylreihe in Zusammenhang steht. Sie nennen denselben Benzhydrol ($C^{28}H^{15}O^5$). Dieses krystallisirt in farb- und geruchlosen Blättchen von starkem Glanze, ist spröde, knirscht zwischen den Zähnen und schmilzt leicht. Mit Kalilauge destillirt gibt es ein schweres Oel vom Geruch einer süssen Mandelemulsion. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht daraus eine farblose krystallinische Säure, welche fast alle Eigenschaften der Nitrobenzoësäure besitzt; auch ihre Formel ist höchst ähnlich (enthält nur 2 At. HO mehr).

Erhitzt man $\overline{Bz}\,Ca$ ohne Ueberschuss von Kalk und mit Vorsicht, so erhält man Benzon $C^{27}H^{10}O^2$, welches zu den S. 174 beschriebenen Acetonen gehört.

Ein Chlorstrom, der langsam auf eine alkalische Lösung von $\overline{Bz}\,KO$ einwirkt, lässt CO^2, ClK und eine gechlorte Säure entstehen, die zu den nachher zu schildernden Phenylverbindungen in naher Beziehung steht, und Chlorniceinsäure genannt wurde. Sie schmilzt bei 150°, siedet bei 215°, und bildet prismatische Krystalle. Ihre Formel ist $C^{12}H^5ClO^4$. Durch ihre Destillation mit Baryt sind von St. Evre das Chlornicēn und Paranicēn ($C^{20}H^{10}$), erhalten worden, deren Nitroverbindungen mit Schwefelammonium Alkaloide liefern.

b) Spiroylreihe.

Die Ausgangspunkte für die zahlreichen Substanzen dieser Reihe sind theils das ätherische Spiräaöl, theils (etwa wie das Amygdalin für die Benzoylkörper) eine gepaarte Materie, das sogenannte Salicin (von *salix*, Weide); da aus letzterem die Spiroylkörper ebenfalls erhalten werden können, so haben sie viele Chemiker auch Salicylkörper genannt. Auch in dieser Reihe ist, durch verschiedene Deutung der Analysenergebnisse und durch die Aufstellung wesentlich verschiedener Ansichten über das Stammradikal der Reihe, eine sehr verwirrende Nomenklatur nach und nach entstanden, die theils durch mancherlei Synonyme für eine und dieselbe Materie, theils durch oft gleichlautende Benennungen für ganz verschiedene Stoffe, besonders dem Anfänger Schwierigkeiten im Verständniss bereiten kann.

Wir wollen zuerst das Spiräaöl in's Auge fassen und dann erst bei den aus ihm abgeleiteten Verbindungen an die Vorstellungen über deren Constitution übergehen.

Das Oel der *Spiræa ulmaria* wird neben einem Kohlenwasserstoff und einer Art von Stearoptên durch Destillation der Blüthen mit Wasser erhalten; es ist, wie es scheint, nicht schon gebildet in diesen Blumen enthalten, sondern nimmt erst beim Erwärmen derselben mit Wasser seinen Ursprung. Nachdem man auf die Eigenschaften des so bereiteten Oels schon längere Zeit aufmerksam geworden war, fand man später, dass durch Destillation des krystallinischen Weidenbitters *(Salicin)* mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali dasselbe

Oel sich erzeugen lasse, und dass dasselbe metamer mit der wasserhaltigen Benzoësäure sey. Auch unter den Produkten der trockenen Destillation der Chinasäure wurde Spiräaöl bemerkt. Man entdeckte ferner, dass dasselbe Oel durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat unter H-Entwicklung sich höher oxydire, und nannte die so entstandene Säure: Salicylsäure, Spiroylsäure. Endlich fand Cahours die letztgenannte Säure mit Methyloxyd verbunden in einem Naturerzeugnisse auf, nämlich in dem flüchtigen Oele der Gaultheria. — Die wissenschaftlichen Namen, die das Spiräaöl erhalten hat, sind Spiroylwasserstoff (von Löwig), Salicylwasserstoff (von Piria), spiroylige oder salicylige Säure, spirige Säure (Berzelius).

Man bereitet dieses Oel am besten, indem man das Extract von Weidenrinden mit doppelt chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure etwa $^3/_4$ Stunden zusammenstehen lässt, bis die Kohlensäureentwicklung vorüber ist, und dann destillirt (über die Theorie siehe das Salicin). In dem Destillat scheidet sich unter Wasser eine ölige Schichte ab, die das Spiräaöl darstellt. Es ist gelblich, stark aromatisch, dem Bittermandelöl ähnlich riechend, von 1,17 spec. Gew. und siedet bei 182^0. Innerlich genommen, wirkt es nicht giftig, aber reizend auf die Schleimhäute und geht unverändert in den Harn über. Merkwürdigerweise verhält sich auch dieses Oel selbst als eine Säure, röthet und bleicht Lackmus und bildet eine ganze Reihe von Salzen. Es ist dieses ein wesentlicher Unterschied vom Bittermandelöl, welches durchaus neutral ist.

Seine Zusammensetzung ist $C^{14}H^6O^4$; es hat also dieselbe empirische Formel wie die wasserhaltige Benzoësäure. Ueber seine Constitution hat man sich folgende zwei Hauptvorstellungen gebildet: α) es seye die H-Verbindung eines ternären Radikals Spiroyl oder Salicyl, also $C^{14}H^5O^4 + H$; in seinen Salzen würde 1 At. H durch 1 At. Metall vertreten seyn

$$(C^{14}H^5O^4 + H) + MO = (C^{14}H^5O^4 + M) + HO.$$

Die Beziehung zur Benzoylreihe wäre dann auf folgende Weise ersichtlich zu machen:

Das ternäre Radikal Benzoyl wäre $C^{14}H^5O^2$,
„ „ „ Spiroyl „ $C^{14}H^5O^4$;

β) es sey das dritte Oxyd eines binären Radikals, das auch Spiroyl geheissen wurde; es wäre hiernach $C^{14}H^5 + O^3 + HO$, das heisst Spiroyltritoxydhydrat; in seinen Salzen würde HO durch 1 At. eines Metalloxyds sich vertreten finden. Das Spiroyl wäre in dieser Ansicht isomer mit dem binären Benzoyl ($C^{14}H^5$), aber um 1 At. H ärmer als das Pikramyl (vgl. S. 249).

Die spiroyligsauren Salze (oder nach der Piria'schen Ansicht die Metallverbindungen des ternären Radikals Spiroyl) sind denen der Benzoësäure isomer, aber dadurch erkennbar, dass sie bei Zusatz von stärkeren Säuren den deutlichen Geruch nach dem Spiräaöl entwickeln; überdiess daran, dass sie Eisenoxydsalze stark violett färben. An feuchter Luft liegend bräunen sich manche von ihnen sehr schnell, unter Aushauchung eines rosenähnlichen Geruches, so z. B. das spiroyligsaure Silberoxyd; es wird dabei Essigsäure und eine Art Humus gebildet.

Die Umsetzungsweisen des Spiräaöls sind meist sehr analog denen des Bittermandelöls. Mit Salzbildnern gibt es gerade wie letzteres Substitute, da aber

das Spiräaöl selbst eine Säure darstellt, so sind es auch die Substitute; z. B. das sogenannte Chlorsalicyl (Chlorspiroyl), das in farblosen Tafeln krystallisirt, widrig riecht, pfefferartig schmeckt und eine Reihe von Salzen bildet; dieses Chlorsalicyl kann man sich nun ebenfalls wieder sehr verschieden zusammengesetzt denken:

als ternäres Spiroyl + Chlor: . . . . $C^{14}H^5O^4 + Cl$;

oder als das Hydrat des dritten Oxyds des binären Spiroyls, in welchem 1 H gegen 1 Chlor ausgetauscht wäre: . . . . $C^{14}\overset{H^4}{\underset{Cl}{}} + O^3 + HO$.

Auch bromspiroylige Säuren (mehrere Arten von sogenanntem Bromspiroyl) sind von Löwig und Heerlein dargestellt worden.

Die durch Oxydation des Spiräaöls entstehende neue Säure heisst Spiroyl- oder Salicylsäure. Sie erzeugt sich aus der spiroyligen Säure ganz ebenso wie die Benzoësäure aus Bittermandelöl, indem nämlich jenes Oel noch 2 At. Sauerstoff aufnimmt.

$C^{14}H^5O^4 + H$ ist das Spiroylhydrür oder spiroylige Säure.

$C^{14}H^5O^5 + HO$ ist Spiroylsäure.

Man bereitet die letztere am vortheilhaftesten durch Erhitzen des Spiräaöls mit Kalihydrat; übrigens kann sie auch durch Zersetzung von Indigo, Salicin und dem Stearopten der Tonkabohnen dargestellt werden. In einer sogleich zu besprechenden interessanten Aetherverbindung tritt sie als Erzeugniss des pflanzlichen Lebensprocesses auf. — In ihren Eigenschaften nähert sie sich am meisten der Benzoësäure, von der sie sich, wie von der spiroyligen Säure, durch einen Mehrgehalt von 2 At. O unterscheidet. Sie krystallisirt in vierseitigen Prismen, hat einen süsslichen, hintennach stechenden Geschmack, schmilzt bei 158° und sublimirt in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich und wird daher wie $\overline{Bz}$ durch stärkere Säuren aus ihren Salzen ausgefällt. Bei der trockenen Destillation ihrer Salze zerfällt sie in Kohlensäure und die ölige Phenylsäure (s. später). Mehrere H-Atome der Salicylsäure können substituirt werden. Durch Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bildet sie das röthliche Chloranil, von dem auch später die Rede seyn wird.

Das Oel der *Gaultheria procumbens*, einer Pflanze, die besonders in Neu-Jersey wächst, ist merkwürdigerweise spiroylsaurer Methyläther $C^{14}H^5O^5 + MeO$. Man zieht dieses Oel aus den Blüthen der genannten Pflanze mit Alkohol aus; in dem durch fractionirte Destillation gereinigten Zustande ist es beinahe farblos, von 1,18 spec. Gew. und siedet bei 122°. Trotzdem dass die Zusammensetzung dieses Aethers eine neutrale Verbindung erwarten lässt, verhält er sich doch als Säure, indem er z. B. ein Salz mit Kali liefert; auch der spiroylsaure Aethyläther hat die Eigenschaften einer Säure (Cahours). Aus dem Gaultheriaöl, das im Handel als Parfüm vorkommt, lässt sich durch Behandlung mit Kali Holzgeist entwickeln und Salicylsäure mit Leichtigkeit gewinnen; auch sind schon einige Substitute aus dem Oel (z. B. mit Chlor) dargestellt worden. Wird die Verbindung des spiroylsauren Aethyläthers mit Baryt der Destillation unterworfen, so erhält man ein farbloses aromatisches Oel, Phénetol genannt, und aus $C^{16}H^{10}O^2$ bestehend, auf welches wir unten zurückkommen werden. Das zweifach gechlorte salicylsaure Aethyloxyd krystallisirt in schönen farblosen Tafeln,

ebenso das gebromte Aethersalz. Diese Produkte sind isomorph mit den entsprechenden Substituten aus dem salicylsauren Methyloxyd, von welchen sie nur durch ein Plus von C^2H^2 sich unterscheiden.

$$C^{14}\underset{Cl^{3}}{H^{2}}O + C^{4}H^{5}O \text{ und } C^{14}\underset{Cl^{3}}{H^{2}}O + C^{2}H^{3}O.$$

Selbst ihre Zersetzungsprodukte zeigen, wie wir unter den Phenylverbindungen sehen werden, noch diese Homologie.

Lässt man Chlorbenzoyl auf Spiräaöl (Salicylhydrür) einwirken, so erhält man einen in vierseitigen Säulen krystallisirenden, schmelzbaren, in Nadeln sublimirbaren Körper, Parasalicyl $C^{28}H^{10}O^{6}$, dessen Bildung nachstehende Gleichung veranschaulicht (Cahours): $C^{14}H^{5}O^{2}Cl + C^{14}H^{6}O^{4} = ClH + C^{28}H^{10}O^{6}$.

Der interessanten Beziehungen des Salicins, des Indigos, deren Zersetzungsprodukte und einiger anderen Stoffe zu der Spiroylreihe werden wir gelegentlich und besonders bei der Besprechung der genannten Körper selbst Erwähnung thun.

c) Die Phenylreihe.

Den Mittelpunkt dieser interessanten Körperreihe bildet ein farbloses Oel von sauren Eigenschaften, das viele Benennungen erhalten hat, von welchen Phenylsäure und Phenol (von φαινω, leuchten, weil es bei der Bereitung des Steinkohlengases auftritt) die gebräuchlichsten sind. Ausserdem hat man es noch Spirol, Phenyloxydhydrat, Salicon, Carbolsäure genannt, Namen, die grösstentheils auf seine Abstammung (Spiräaöl, Salicin, Steinkohlen) oder aber auf seine Constitution (Oxydhydrat eines binären Radikals $C^{12}H^{5}$) Bezug haben.

Die Phenylsäure entsteht bei der trockenen Destillation von spiroylsaurem Baryt nach folgender Gleichung:

$$C^{14}H^{6}O^{6} + 2BaO = C^{12}H^{6}O^{2} + 2(CO^{2}BaO);$$

dann bei der Destillation von Salicin mit Kalk (Stenhouse), bei der Destillation der Steinkohlen (wo sie im Steinkohlentheer auftritt), der Chinasäure, des Benzoëharzes und mancher anderer Stoffe. Schlieper hat sie in Spuren unter den Oxydationsprodukten des Leims, Wöhler im Castoreum und Städeler im Harn des Menschen und einiger Säugthiere nachgewiesen. Das Kreosot des Handels ist grösstentheils Phenylsäure, und vielleicht im reinen Zustande wenigstens zuweilen damit identisch.

Die reine Phenylsäure ist ein Oel, das bei vollkommen abgehaltener Feuchtigkeit in zollgrossen, farblosen, bei 35^0 schmelzenden Krystallen anschiesst, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, von 1,06 spec. Gew. und bei 188^0 siedet. Entzündet verbrennt es mit russender Flamme. Es riecht nach Rauch, schmeckt brennend scharf, zieht Blasen auf der Haut und wirkt auf Thiere und Pflanzen giftig (um so merkwürdiger ist sein Auftreten im Harn). Im flüssigen Zustande bricht es das Licht sehr stark, koagulirt Eiweiss und hemmt die Fäulniss von Proteïnkörpern (gerade wie Kreosot). Jod und Schwefel werden von ihm aufgelöst. Mit Basen bildet es zum Theil krystallinische Salze, aus welchen es durch Säuren unter Form von Oeltropfen ausgeschieden wird. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan wird durch Phenylsäure schön blau gefärbt; auch Eisenchlorid färbt die wässrige Phenylsäurelösung blau.

Hofmann und Kolbe haben die grosse Aehnlichkeit der Phenylsäure,

welche sie als Oxydhydrat des Radikals Phenyl betrachten, mit den Alkoholen hervorgehoben. Es existirt nämlich eine Phenylschwefelsäure, die den Aetherschwefelsäuren analog zusammengesetzt ist; es sind Verbindungen des Phenyloxyds mit Säuren (z. B. mit $\overline{Bz}$) dargestellt, welche als Phenyläther angesehen werden könnten; auch ein Phenylchlorür ist von Cahours aufgefunden worden. Die entsprechenden Verbindungen des Phenylaldehydradikals sind dagegen nicht bekannt. Gegen diese Analogie mit den Alkoholen lässt sich aber folgendes einwenden: die Phenylsäure wäre der bis jetzt einzige saure Alkohol, der für sich ächte Salze bilden kann; ausserdem zeigt das Phenylradikal, und daher auch sein Oxydhydrat (die Phenylsäure) bei der Einwirkung von den Haloiden und von NO^5 eine merkwürdige Beständigkeit, indem die Metamorphosen die es dabei erleidet, den Typus des Phenyls ($C^{12}H^5$) unangetastet lassen; die dabei entstehenden Substitute besitzen noch die molekulare Gruppirung der ursprünglichen Phenylverbindungen, und es sind z. B. die Metamorphosen der Phenylsäure hiebei nur als Oxydhydrate secundärer Phenylradikale (z. B. von $\underset{Cl}{C^{12}H^4}$, $\underset{2NO^4}{C^{12}H^3}$ etc.) zu betrachten. Wesentlich anders verhalten sich in dieser Hinsicht die ächten Alkohole, die unter den genannten Einflüssen meist Verbindungen vereinfachter Radikale erzeugen, in welchen also der ursprüngliche Typus verloren gegangen ist. Wir verweisen auf die Aldehyde und Säuren, sowie deren Substitute in der Alkoholfamilie.

Wir gehen nun zunächst zur Entwerfung einer übersichtlichen Darstellung der wichtigsten Phenylkörper über, um nachher einzelne derselben noch speciell zu besprechen.

Radikal: Phenyl . . .	$C^{12}H^5$ (noch nicht isolirt).
Phenylwasserstoff . . .	$C^{12}H^6$ (das früher beschriebene Benzin).
Phenyloxyd	$C^{12}H^5O$ (nicht isolirt).
Phenylchlorür	$C^{12}H^5Cl$
Phenyloxydhydrat . .	$C^{12}H^5O + HO$ (Phenylsäure).
Phenylsaures Kali . . .	$C^{12}H^5O + KO$.
Phenylschwefelsäure . .	$(C^{12}H^5O + SO^3) + SO^3HO$.
Phenylsaures Aethyloxyd	$C^{12}H^5O + C^4H^5O$ (Salithol)
Phenylsaures Methyloxyd	$C^{12}H^5O + C^2H^3O$ (Anisol).
Phenylamid	$C^{12}H^5 + NH^2$ (Anilin).

Substitute:

Chlorophenassäure . .	$\underset{Cl}{C^{12}H^4}O + HO$ (Chlorophenylsäure).
Chlorophenessäure . .	$\underset{Cl^2}{C^{12}H^3}O + HO$ (Bichlorphenylsäure).
Chlorophenissäure . .	$\underset{Cl^3}{C^{12}H^2}O + HO$ (Trichlorphenylsäure).
Chlorophenussäure . .	$C^{12}Cl^5O + HO$ (Pentachlorphenylsäure).
Nitrophenessäure . .	$\underset{2NO^4}{C^{12}H^3}O + HO$.
Nitrophenissäure . .	$\underset{3NO^4}{C^{12}H^2}O + HO$ (Pikrinsalpetersäure).

Nitrophenetol . . . . $C^{12}H^4O + C^4H^5O.$
NO^4

Nitranisol . . . . . . $C^{12}H^4O + C^2H^3O.$
NO^4

Nitrophenylamid . . $C^{12}H^4 + NH^2$ (Nitranilin).
NO^4

Das angeführte Verzeichniss der Phenylkörper, das noch bedeutend vermehrt werden könnte, mag einen Beleg für die früher gegebene Behauptung liefern, dass in den Phenylverbindungen der ursprüngliche Typus trotz der zahlreichsten Substitutionen und Vereinigungen eine auffallende Konstanz darbiete. Wir lassen nun die Beschreibung einiger Hauptrepräsentanten und besonders interessanter Verhältnisse der Phenylkörper folgen.

Wir haben oben gesehen, dass durch die trockene Destillation des salicylsauren Baryts das Phenol (Phenyloxydhydrat) entstehe; ganz ebenso erzeugt sich durch die Destillation des salicylsauren Aethyloxyds mit Baryt das Phenetol (oder Salithol) und durch Destillation des salicylsauren Methyloxyds mit Baryt das Anisol.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Salicylsäure}} + 2BaO = 2\ddot{C}BaO + \underbrace{(C^{12}H^5O + HO)}_{\text{Phenyloxydhydrat}}$$

$$\underbrace{C^2H^3O + C^{14}H^5O^5}_{\text{salicyls. Methyloxyd}} + 2BaO = 2\ddot{C}BaO + \underbrace{(C^{12}H^5O + C^2H^3O)}_{\text{Anisol}}$$

$$\underbrace{C^4H^5O + C^{14}H^5O^5}_{\text{salicyls. Aethyloxyd}} + 2BaO = 2\ddot{C}BaO + \underbrace{(C^{12}H^5O + C^4H^5O)}_{\text{Phenetol.}}$$

Wir erhalten also durch die angegebenen drei Destillationen drei homologe Materien, die sich von einander nur durch n-mal C^2H^2 unterscheiden:

$C^{12}H^6O^2$ Phenol
$C^{14}H^8O^2$ Anisol
$C^{16}H^{10}O^2$ Phenetol

Es ist dabei von besonderem Interesse, dass die organische Basis in den der zersetzenden Destillation unterworfenen Aethersalzen (AeO, MeO) unverändert auch in dem Destillationsprodukt wieder auftritt, indem nach obigem Schema das Anisol sich als phenylsaures Methyloxyd, und das Phenetol als phenylsaures Aethyloxyd ansehen lässt (Cahours).

Das Anisol kann als ein Phenol betrachtet werden, in welchem 1 H ersetzt ist durch 1 At. Methyl: $C^{12}H^5O^2 = C^{14}H^8O^2$ (Anisol)
C^2H^3

und das Phenetol als ein Phenol, in welchem 1 H durch 1 At. Aethyl ersetzt ist:

$C^{12}H^5O^2 = C^{16}H^{10}O^2$ (Phenetol)
C^4H^5

Cahours bestätigte diese interessante Ansicht dadurch, dass er Jodmethyl auf phenylsaures Kali (Phenolkalium) in zugeschmolzenen Röhren auf 100—120⁰ erhitzte; es erzeugte sich so Anisol; ebenso wenn methylschwefelsaures Kali mit Phenolkalium destillirt wurde. — Wird phenylsaures Kali mit Jodäthyl oder mit schwefelweinsaurem Kali erhitzt, so wird Phenetol erhalten.

Noch ist von Cahours auf diesem Wege eine weitere homologe Materie ge-

wonnen worden, das Phenamyl, welches durch Erhitzen von phenylsaurem Kali mit Jodamyl in zugeschmolzenen Röhren sich bildet. Es hat die Formel $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^2 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} = C^{22}H^{16}O^2$, ist also als ein Phenol anzusehen, in welchem 1 H durch 1 Aeq. Amyl ($C^{10}H^{11}$) sich substituirt findet. Diese Substitutionen von H in organischen Verbindungen durch binäre Radikale sind, wie wir später bei den Alkaloiden noch deutlicher sehen werden, durchaus nicht selten, aber von ganz ungewöhnlichem Interesse, weil wir an ihnen ein Mittel besitzen, aus einfacheren organischen Atomenkomplexen sehr verwickelte allmählig künstlich aufzubauen.

Die entsprechenden Substitute aus Anisol, Phenetol und Phenamyl sind einander wieder homolog, und wie ihre Normalsubstanzen selbst, einander sehr ähnlich. Ihre Nitrosubstitute liefern auch ganz analoge Alkaloide, nämlich:

Nitroanisol . . . die Basis Nitranisidin
Nitrophenetol . . die Basis Nitrophenetidin
Nitrophenamyl . . die Basis Nitrophenamylidin.

Das Anisol werden wir in der Anisylreihe näher beschreiben, weil es auch aus der Anissäure gewonnen wird. Das Phenetol oder Salithol ist eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, von angenehm aromatischem Geruch. Es siedet bei 175^0, ist leichter als Wasser, und wird durch Kalihydrat selbst in der Hitze nicht zersetzt (diese Thatsache spricht einigermassen gegen die Ansicht, das Phenetol als phenylsaures Aethyloxyd zu betrachten). In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure, die mit BaO ein lösliches und krystallisirbares Salz liefert. Es sind drei Bromsubstitute des Phenetols untersucht.

Das Phenamyl ist gleichfalls ein farbloses klares Oel, leichter als Wasser, und von angenehmem Aroma; es siedet bei 225^0, wird von rauchender Salpetersäure stark angegriffen und in ein schweres Oel verwandelt, das mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium eine krystallisirbare Base erzeugt (Nitrophenamylidin) Cahours.

Die durch Haloide oder NO^4 substituirten Spiroylverbindungen geben bei ihrer Destillation mit alkalischen Erden analog substituirte Phenylverbindungen neben CO^2, z. B.

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}C^{14}H^4O^5 + HO\\ NO^4\end{matrix}\right)}_{\text{Nitrosalicylsäure}} + 2\,CaO = 2\,(CO^2CaO) + \underbrace{\left(\begin{matrix}C^{12}H^4O + HO\\ NO^4\end{matrix}\right)}_{\text{Nitrophenylsäure}}$$

Die wichtigste Nitrophenylverbindung ist die Nitrophenissäure, in welcher 3 H durch 3 NO^4 ersetzt sind; sie hat nach Laurent's Nomenklatur der Substitute diesen Namen erhalten, wonach der dritte Vocal des Alphabets die dritte, der zweite die zweite etc. Substitutionsstufe ausdrückt. Sonst ist sie auch bekannt unter den Namen Pikrinsäure (von πικρος, bitter), Kohlenstickstoffsäure, Weltersches Bitter, Pikrinsalpetersäure. Man kann sie aus einer überraschend grossen Zahl thierischer und pflanzlicher Stoffe durch Kochen mit Salpetersäure gewinnen, wie überhaupt je mehr man nachforscht, die Phenylverbindungen immer häufiger unter den Zersetzungsprodukten sehr vieler

complicirter Materien auftreten. In besonderer Menge erhält man die Pikrinsäure aus Salicin, Indigo, Steinkohlentheer, Kumarin etc.

Am besten bereitet man sie durch Eintragen von 1 Th. grobgepulvertem Indigo in 8 Th. Salpetersäure von mittlerer Stärke auf folgende Weise: nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erhitzt man zum Kochen, unter Erneuern der Salpetersäure, bis alles Zersetzbare zerstört ist, wo dann beim Erkalten die Nitrophenissäure in gelben Krystallen anschiesst. Sie widersteht also gewöhnlich der Zersetzung durch NO^5, doch nicht immer (Blumenau).

Sie bildet gelbe Blätter oder Säulen, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmeckt sauer und bitter, und explodirt bei schnellem Erhitzen. Durch Cl, NO^5, Vitriolöl wird sie nicht verändert. Ihre Salze sind gelb, glänzend, krystallisirbar und detoniren zum Theil sehr heftig beim Erhitzen. Ihr Kalisalz ist schwer löslich, daher diese Säure als Reagens auf Kalisalze vorgeschlagen ist.

Die Oxypikrinsäure ist ihr ausserordentlich ähnlich, aber von nicht bitterem, sondern adstringirendem Geschmack (daher sie Will und Böttger Styphninsäure von στυφνος, herb, nannten). Man bereitet sie aus den meisten Schleimharzen, flüchtigen Oelen und mehreren Farbstoffen durch Erhitzen mit Salpetersäure. Sie enthält 2 At. O mehr als die Pikrinsäure. [1])

Wird die Nitrophenissäure mit Chlorkalk destillirt, so liefert sie das später zu beschreibende Chloranil, welches grösstentheils in der Retorte zurückbleibt, und als Destillat ein farbloses Oel, Chlorpikrin $C^2Cl^3NO^4$. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,66, riecht aromatisch und greift im concentrirten Zustand die Augen heftig an. Es ist neutral, in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol.

Benzophenid. Wird Phenylsäure mit Benzoylchlorür behandelt, so entweicht ClH, und im Rückstand findet sich ein in schönen farblosen Säulen krystallisirender, in Wasser unlöslicher Körper $C^{26}H^{10}O^4$, der Benzophenid von Laurent genannt wurde, weil er durch Kali oder Vitriolöl in Phenylsäure und $\bar{B}z$ zerfällt. Er ist ein Glied weiter in den so innigen Beziehungen zwischen der Benzoyl- und Phenylgruppe. $C^{14}H^5ClO^2 + C^{12}H^6O^2 = C^{26}H^{10}O^4 + ClH$.

Aus Nitrophenessäure erhält man durch Chlorbenzoyl das in gelben rhombischen Blättchen krystallisirende Binitrobenzophenid.

Die Amidverbindung des Phenyls betrachten wir erst bei den Alkaloiden.

Anhang zu der Phenylsäure.

Städeler hat gefunden, dass die im Harne verschiedener Säugthiere und auch des Menschen vorkommende Phenylsäure von einer Reihe anderer, zum Theil ihr sehr ähnlicher Körper begleitet sey, deren genaue Trennung von einander freilich bis jetzt noch nicht gelungen ist. So 1. die Taurylsäure (von Taurus, weil aus dem Ochsenharn dargestellt), welche wahrscheinlich aus $C^{14}H^8O^2$ besteht, also dem Anisol isomer wäre; sie unterscheidet sich von der ihr sehr ähnlichen Phenylsäure durch ihren höheren Siedpunct und ferner dadurch, dass sie mit Vitriolöl bald eine feste Verbindung liefert (die Phenylschwefelsäure bleibt noch nach Monaten flüssig). — 2. Die Damalursäure (von δαμαλις und οὐρον),

[1]) Auf eine Reihe anderer, der Pikrinsäure ähnlicher Säuren, werden wir später stossen, so auf die Chrysanissäure (S. 267), die Nitropopulinsäure, die Nitrosäuren aus der Aloë etc.

$C^{14}H^{11}O^3 + HO$, welche der $\overline{Val}$ ähnlich riecht, schwerer als Wasser ist, und von der Oenanthsäure sich durch ein Minus von 2 H unterscheidet; ihr Bleisalz ist weiss, das der $\overline{Oen}$ gelb. Eine dritte Säure des Harns, die *Damolsäure* ist am wenigsten erforscht. Das Gemenge dieser Säuren oder die Materie, aus der sie entstehen, scheint hauptsächlich den Harngeruch zu bedingen; Städeler glaubt, dass alle 3 Säuren im Harn schon fertig gebildet vorkommen, und erklärt sie für *Zersetzungsprodukte thierischer Substanzen, erzeugt durch den thierischen Stoffwechsel.*

Wöhler hat im Castoreum neben Phenylsäure noch Salicin gefunden, welches der Biber in der Weidenrinde gebildet vorfindet; das Castoreum selbst scheint nichts anderes zu seyn, als die mit Harnbestandtheilen gemengte Hautsalbe der Vorhaut des Bibers, und wahrscheinlich ist die Phenylsäure darin der medizinisch wirksame Bestandtheil.

d) Cinnamylreihe.

Diese Reihe, wie die noch folgenden (e und f) ist lange nicht in der Vollständigkeit erforscht, wie die beiden erstgeschilderten. Doch geht auch sie von einem ätherischen Oel, dem Zimmtöl, aus, das durch Oxydation eine bestimmte Säure, die Zimmtsäure liefert; beide sind dann wieder die Quellen von mancherlei abgeleiteten Verbindungen. Ihr gemeinschaftliches Stammradikal heisst *Cinnamyl* und besteht nach der einen Ansicht aus $C^{18}H^7O^2$, nach der Binartheorie der organischen Radikale aus $C^{18}H^8$.

Das *Hydrür des ternären Cinnamyls*, also $C^{18}H^7O^2 + H$ (oder das zweite Oxyd des binären Cinnamyls $C^{18}H^8 + O^2$) erhält man aus gewissen im Handel vorkommenden Zimmtölsorten, die mit concentrirter Salpetersäure gemischt nach einigen Stunden grosse durchscheinende, aus einer Verbindung des Cinnamylhydrürs mit Salpetersäure bestehende Krystalle absetzen. Wasser zersetzt dieselben und scheidet das reine Zimmtöl ab. Es ist farblos, von feinem Zimmtgeruch, neutral, schwerer als Wasser und in diesem nicht löslich. So wie das Zimmtöl im Handel vorkommt, und durch Destillation von gewissen Zimmtsorten oder von Kassiablüthen mit Wasser erhalten worden ist, enthält es einige Harze und wohl verschiedene flüchtige Oele. Bewahrt man ein solches rohes Oel längere Zeit an feuchter Luft auf, so scheiden sich (analog der $\overline{Bz}$-Bildung aus Bittermandelöl) Krystalle eines Oxydationsproduktes des Cinnamylhydrürs, nämlich von Zimmtsäure aus. Wird das Zimmtöl mit Schwefelammonium digerirt, so verwandelt es sich in das *Thiocinnol* $C^{18}H^8S^2$, also ein Cinnamylhydrür, in welchem der O durch S vertreten ist.

Die *Zimmtsäure* ($\overline{Cin}$) wird aus Zimmtöl, Peru-, Tolubalsam, flüssigem Storax und anderen ähnlichen Stoffen gewonnen, am besten aus Zimmtöl oder Storax. Sie ist der *Benzoësäure* ausserordentlich ähnlich, und früher ganz allgemein mit derselben zusammengeworfen worden. Aber sie *unterscheidet* sich von letzterer ausser der Zusammensetzung durch Folgendes: wird die Zimmtsäure mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt, also oxydirt, so gibt sie Bittermandelöl (schon am Geruch zu erkennen); $\overline{Bz}$, welche das Oxydationsprodukt des eben genannten Oeles ist, kann natürlich durch heftige Oxydationsmittel nicht darin übergeführt (d. h. reducirt) werden. Ferner wird die $\overline{Bz}$ in der Kälte durch Salpetersäure sehr schwer gelöst, und aus ihrer Lösung setzt sich

nichts ab, während die Zimmtsäure sich in jener Mineralsäure leicht löst, und bald Nitrozimmtsäure abscheidet; die Nitrozimmtsäure ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in Nitrobenzoësäure sehr leicht löslich.

Die Zimmtsäure besteht aus $C^{18}H^7O^3 + HO$, entsteht also aus dem Cinnamylhydrür, indem dieses wie ein Aldehyd geradezu 2 At. O fixirt. Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt etwas stechend, schmilzt bei 137° und siedet bei 290°. Bloss ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; sie fällen Eisenoxydlösungen gelb. Mit SO^3 wie mit Salpetersäure gibt die Zimmtsäure gepaarte Verbindungen. Durch viele oxydirende Agentien wird sie in Bittermandelöl und in Benzoësäure übergeführt, was sich einfach schon aus ihrer Zusammensetzung vermuthen lassen könnte:

$C^{18}H^7O^3 + HO$ ist Zimmtsäure.
$C^{14}H^5O^2 + H$ ist Bittermandelöl,
$C^{14}H^5O^3 + HO$ ist Benzoësäure.

$\overline{Cin}$ geht im menschlichen Organismus nach Marchand in Hippursäure über, daher man auch nach dem Genuss von Perubalsam letztere Säure in reichlicher Menge im Harn findet. Dieses Ergebniss kann nicht auffallen, wenn man die Leichtigkeit erwägt, mit welcher sich $\overline{Cin}$ unter dem Einfluss oxydirender Agentien in $\overline{Bz}$ umwandelt, deren gepaarte Verbindung (s. später) die Hippursäure ist.

Mehrere Verbindungen der Zimmtsäure mit organischen Paarlingen sind von besonderer Merkwürdigkeit, indem sie Mittelbildungen zwischen Neutralfetten und ätherischen Oelen darstellen, so das Cinnammein und das Styracin.

Das Cinnammein ($C^{54}H^{26}O^8$) ist der Hauptbestandtheil des hellen Perubalsams, der ausser ersterem noch Zimmtsäure und Metacinnammein enthält. Das Metacinnammein ist eine krystallinische, dem Cinnamylhydrür isomere oder polymere Verbindung, und verwandelt sich wie dieses durch Kalihydrat in Zimmtsäure; es ist aber nicht dem Cinnammein isomer, wie seine Benennung könnte glauben lassen. — Das Cinnammein stellt eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und scharfem Geschmack dar, die in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Es lässt sicht nicht unzersetzt verflüchtigen, gibt daher auch bleibende Fettflecken. Durch längere Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in zimmtsaures Kali, und eine ölige Flüssigkeit, welche Peruvin genannt worden ist. Dieses besteht aus $C^{18}H^{12}O^2$ und unterscheidet sich vom Cinnamylhydrür durch einen Mehrgehalt von 4 At. H; durch Oxydation, z. B. mit NO^5, wird es in Bittermandelöl umgewandelt, es gehört also selbst wohl in die Cinnamylreihe. Durch eine starke alkoholische Kalilösung hat Plantamour aus dem Oel des Perubalsams die Myroxylsäure dargestellt, die aus $C^{15}H^6O^3 + HO$ besteht, und auch, wegen ihrer Aehnlichkeit (in der Zusammensetzung) mit der $\overline{Bz}$, Kohlenbenzoësäure genannt worden ist. — Der Tolubalsam scheint kein Cinnammein, dagegen zwei Harze und Zimmtsäure zu enthalten.

Das Styracin ($C^{36}H^{16}O^4$) ist ein neutraler, krystallisirbarer, farb- und geruchloser Körper, der aus dem flüssigen Storax (Balsam aus *Styrax officinalis*) auf folgende Weise erhalten wird: Man destillirt den letzteren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei Zimmtsäure und Styrol als Nebenprodukte gewonnen werden; die vom zimmtsauren Natron befreite ausgewaschene Harzmasse wird mit kaltem Alkohol macerirt, wobei das meiste Styracin fast ungefärbt

zurückbleibt (Töl); durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wird es farblos erhalten. Es ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 44⁰. Durch Destillation mit einer starken Kalilauge zerfällt es in zimmtsaures Kali, und einen ölartigen mit dem Wasser übergehenden Körper, den man Styron genannt hat. Das Styron krystallisirt allmählig in seideglänzenden weissen Nadeln von einem angenehmen Hyacinthengeruch, schmilzt bei 33⁰, und verflüchtigt sich bei 250⁰ unzersetzt; es ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und besteht nach Strecker aus $C^{18}H^{10}O^2$. Dieses Styron plus Zimmtsäure — 2 Wasser gibt 1 At. Styracin. Strecker betrachtet das Styron als den Alkohol der Zimmtsäure, denn Styron

$$\begin{array}{l} C^{18}H^{10}O^2 \\ -H^2 \\ +O^2 \\ \hline C^{18}H^8\,O^4,\ \text{d. h. Zimmtsäurehydrat.} \end{array}$$

Aus dem Styracin lassen sich nach Töl mehrere H-Atome herausnehmen und durch Chlor ersetzen; das so erhaltene Chlorstyracin $C^{36}H^{12}Cl^4O^4$ bildet eine gelbe, zähe Masse von scharf kratzendem Geschmack.

Durch die trockene Destillation von zimmtsaurem Baryt oder Kupferoxyd, durch Hinüberleiten von Zimmtsäuredämpfen über rothglühenden Bimsstein, und endlich durch Destillation eines aus Storax mit Sodalösung bereiteten Auszugs gewinnt man das sogenannte Cinnamên oder Styrol. Dieser Kohlenwasserstoff ($C^{16}H^8$) ist ein farbloses, sehr aromatisches Oel, von 0,95 spec. Gew., und dem Benzin polymer. Sehr eigenthümlich ist sein Verhalten, wenn er in einer verschlossenen Glasröhre zwischen 100 und 200⁰ erhitzt wird, wo er im Gegensatz zu den allermeisten anderen Körpern fest, glasartig wird (Metastyrol). Auch dieser Kohlenwasserstoff gibt ganz nach dem Muster des Benzins eine Reihe von Substitutions-, Paarungs- und Zersetzungsprodukten.

e) Cumarylreihe.

Das Stearopten Cumarin ($C^{18}H^6O^4$) tritt in den Tonkabohnen (wo es zuweilen in Krystallen sich abscheidet), in den Blüthen von Melilotus, im Waldmeister *(Asperula odorata)*, im *Anthoxanthum odoratum*, in den bei den Asiaten wegen ihres Aroms beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart aus Mauritius), und vielleicht noch in anderen aromatischen Pflanzen auf. Man gewinnt es aus den zerkleinerten Tonkabohnen durch Ausziehen mit Alkohol von 0,833, und Abdampfen des Auszugs bis auf einen kleinen Rückstand, woraus das Cumarin anschiesst. Es ist farblos, krystallisirt in vierseitigen Säulen, riecht und schmeckt gewürzhaft, schmilzt bei 50⁰ (nach Gobley erst bei 120⁰?) und siedet bei 270⁰. Seine Dämpfe greifen das Gehirn sehr an. Es verhält sich wie eine Säure, daher es Berzelius Tonkasäure heisst: denn ob es gleich Lakmus nicht röthet, sättigt es doch Basen (unter Verlust seines Geruchs). Es ist also analog dem Spiräaöl, das sich auch als Säure verhält. Die meisten seiner Salze (die man cumarilige Salze oder Cumarylmetalle nennen kann) scheinen löslich, sind aber noch wenig erforscht. Mit Antimonchlorid ($SbCl^3$) gibt es eine gelbe krystallinische Verbindung. Durch Haloide, durch NO^4 u. A. erleidet das Cumarin Substitutionen; durch kochende Salpetersäure geht es in die Phenylreihe über, indem

sich dabei Pikrinsalpetersäure erzeugt. Durch Kochen mit sehr starker Kalilauge oxydirt es sich höher, erzeugt die Cumarsäure. Nach Delalande entwickelt sich dabei H, was Bleibtreu bestreitet.

Die Cumarsäure $C^{18}H^7O^5 + HO$ unterscheidet sich nur durch einen Mehrgehalt von zwei Sauerstoff von der Zimmtsäure. Ihre Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gelblich-weiss gefällt; der Niederschlag durch Salzsäure zersetzt, liefert die reinste Cumarsäure. Sie krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Nadeln, die geruchlos und bitter sind, und beim Erhitzen wie Benzoësäuredampf riechen.

f) Dragonylreihe.

Synonym ist Anisylreihe.

In dem Esdragon *(Artemisia dracunculus)*, im Anis- und Fenchelsaamen, und im Sternanis finden sich ätherische Oele, die jedenfalls einander höchst ähnlich, wahrscheinlich im Zustande völliger Reinheit identisch sind; dagegen sind sie wohl bei den genannten verschiedenen Pflanzen von verschiedenen anderen Oelen begleitet, die ihren verschiedenen Geruch bedingen, soweit nicht etwa Isomerien mit im Spiele sind. Die Produkte, die aus diesen (völlig gereinigten) Oelen erhalten werden, sind identisch, und werden von einem Radikale Anisyl oder Dragonyl abgeleitet, für welches man wieder eine ternäre oder binäre Zusammensetzung zu Grunde legen kann, je nachdem man beim Spiroyl und Benzoyl verfahren ist.

Das Dragonylhydrür $C^{16}H^7O^4 + H$ bereitet man durch Destillation des Anis-, Fenchel- oder Esdragonöls mit verdünnter Salpetersäure, wobei noch Dragonsäure nebenher gebildet wird; letztere krystallisirt, während das Hydrür ein farbloses Oel darstellt, welches schwerer als Wasser ist, an der Luft sich färbt und in Dragonsäure sich umwandelt. Wird das Dragonylhydrür mit Kalihydrat erhitzt, so erhält man die letztgenannte Säure gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung. Ausserdem sind mehrere Substitute aus diesem Hydrür bekannt. (Laurent und Gerhardt).

Die Anissäure oder Dragonsäure ($C^{16}H^7O^5 + HO$) wird aus dem Stearopten von Anis und Fenchel, oder aus dem Esdragonöl durch Salpetersäure gewonnen. Sie ist beinahe geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 175⁰ und lässt sich zu weissen Nadeln sublimiren. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Weingeist leicht löslich. Ihre Salze sind krystallisirbar und in der Mehrzahl löslich. Mit Salpetersäure, Chlor u. A. gibt sie eine Reihe von Substituten, so nach Laurent:

$$C^{16}\frac{H^6}{NO^4}O^5 + HO = \text{Nitrodragonassäure}$$

$$C^{16}\frac{H^5}{2NO^4}O^5 + HO = \text{Nitrodragonessäure u. A.}$$

Die Anissäure ist durchaus homolog der Salicylsäure; wie letztere, spaltet sie sich bei der trockenen Destillation mit Ba in CO^2Ba und in ein ternäres Produkt, Anisol, welches der Phenylsäure homolog ist.

Das Anisol, Dragonol oder Phenomethol ($C^{14}H^8O^2$) ist eine farblose aromatische Flüssigkeit, welche bei 152⁰ siedet, in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Der salicylsaure Methyläther ist der Anissäure metamer, und

liefert daher bei der Destillation mit überschüssigem Bā ebenfalls Anisol. Dieses selbst lässt sich, wie wir schon bei den Phenylverbindungen (Seite 260) angeführt haben, als phenylsaurer Methyläther betrachten. Das Anisol ist dem Kreosot (nach den bisherigen Analysen) isomer.

Wie die Phenylsäure zum Benzin, so verhält sich das Anisol zu dem Anisēn, das aus $C^{14}H^{8}$ besteht. — Letzteren Kohlenwasserstoff erhält man durch Destillation des Harzes vom Tolubalsam, und hat ihn desshalb auch Tolin, Toluol oder Benzoen genannt; Mannsfield hat ihn auch im Steinkohlentheer aufgefunden. Das Drachenblut und viele andere Harze liefern bei der trockenen Destillation ebenfalls Toluol, das daher von Walter Retinnaphta genannt worden ist; auch es gibt wieder, wie das Benzin und das Styrol, eine ganze Reihe von abgeleiteten Produkten durch Substitution, Paarung und andere Veränderungen. — Aus den Nitrosubstituten des Anisols hat Cahours mit SH mehrere Alkaloide dargestellt (das Anisidin $[C^{14}H^{9}NO^{2}]$ und seine zwei Nitrosubstitute).

Wenn man Anissäure durch rauchende Salpetersäure zersetzt, so scheint zuerst Anisol und CO^{2} gebildet zu werden, alsbald nachher aber entstehen Binitranisol und Nitrophenessäure. Daneben erzeugt sich häufig noch eine Menge von goldgelben rhombischen Krystallen, welche eine neue Säure Chrysanissäure darstellen und aus $C^{14}H^{5}O^{2}$ bestehen; diese Säure ist dem Trinitranisol

$3NO^{4}$

isomer. Von der homologen Pikrinsäure unterscheidet sich die Chrysanissäure bloss durch einen Mehrgehalt von $C^{2}H^{2}$; durch Kochen mit concentrirter NO^{5} geht sie in erstere Säure über. Cahours.

Mit wasserfreier SO^{3} entsteht aus Anisol das krystallinische Sulfanisolid $C^{14}H^{7}SO^{4}$ neben Anisolschwefelsäure.

g) Cuminylreihe.

In den Saamen des römischen Kümmels *(Cumminum Cyminum)* hat man ein ätherisches ternäres Oel entdeckt, das darin wie gewöhnlich von einem öligen Kohlenwasserstoff Cymen oder Cymol begleitet ist. Jenes sauerstoffhaltige Oel, Cuminol, kann man als das Hydrür eines ternären Radikals, Cuminyl, sich vorstellen, nämlich als $C^{20}H^{11}O^{2} + H$. Es ist im reinen Zustande ein nahezu farbloses stark riechendes Oel, welches an der Luft sich leicht verharzt, indem es in Cuminsäure übergeht; diese ist $C^{20}H^{11}O^{3} + HO$, und verhält sich der Anis- und Zimmtsäure sehr analog. Die $\overline{Cum}$ wird im thierischen Organismus nicht, wie $\overline{Bz}$ oder $\overline{Cinn}$, zu Hippursäure, sondern geht ganz unverändert (Hofmann) in den Harn über. Durch Destillation des cuminsauren Baryts erhält man einen Kohlenwasserstoff Cumên oder Cumol $(C^{18}H^{12})$, der wieder, dem Benzin ähnlich, mannigfache Ableitungen erfahren kann. Das Cumên ist dem Mesitylên (s. S. 234) isomer. Durch Destillation des camphersauren Kalks erhält man ein nach Pfeffermünze riechendes Oel, welches sich an die Acetone anschliesst und aus $C^{15}H^{14}O^{2}$ besteht; durch wasserfreie PO^{5} verwandelt es sich in Cumên, womit eine interessante Beziehung zwischen der Cuminreihe und dem Kampher gegeben ist.

Durch Oxydation des Cumêns mit Salpetersäure kann $\overline{Bz}$ erhalten werden. Die $\overline{Cum}$ unterscheidet sich von der ihr homologen $\overline{Bz}$ nur durch einen Mehrgehalt von 3 $(C^{2}H^{2})$.. Die Umwandlung des Cumols in $\overline{Bz}$ erläutert folgende Gleichung (Abel): $C^{18}H^{12} + 18\,O = C^{14}H^{6}O^{2} + 4\,CO^{4} + 6\,HO$.

Im Nelkenöl, sowie in dem Oele des Jamaikapfeffers findet sich ein der Cuminsäure isomerer Bestandtheil, die Eugeninsäure. Dagegen ist das Caryophyllin, das sich aus altem Nelkenöl als Stearopten abscheidet, dem Laurineenkampher isomer. Merkwürdigerweise hat die Cuminsäure auch dieselbe Zusammensetzung wie das Santonin, ein krystallisirbarer Körper aus dem sogenannten Wurmsaamen.

Der natürlich im römischen Kümmelöl vorkommende Kohlenwasserstoff Cymol besteht aus $C^{20}H^{14}$ und geht bei der Destillation jenes Oels mit Kalihydrat über, während das O-haltige Cuminol zu $\overline{Cum}$ wird und als KOsalz zurückbleibt. Das Cymol ist eine farblose, citronenartig riechende Flüssigkeit von 0,86 specifischem Gewicht, siedet bei 175⁰ und bildet mit wasserfreier SO^3 eine gepaarte Säure (Gerhardt). Das Cymol ist identisch mit dem Camphogen, welches Dumas vermittelst wasserfreier PO^5 aus dem Kampher dargestellt hatte. Durch Destillation mit Salpetersäure verwandelt es sich schwierig in eine schön krystallisirende, farblose Säure Toluylsäure ($C^{16}H^7O^3 + HO$). Es lässt sich desshalb das Cymol als der Ausgangspunkt für die Toluylreihe mancher Chemiker ansehen.

Die Toluylsäure unterscheidet sich von der Anissäure durch ein Minus von 2 O; sie ist geruch- und geschmacklos, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, ganz unschädlich, und geht beim innerlichen Gebrauch unter Form eines krystallinischen, nicht näher untersuchten Körpers in den Harn über. Bei der Destillation mit BaO geht sie in CO^7 und das S. 267 beschriebene Toluol über, daher ihr Name (Noad).

Noch gehören zu den ternären Oelen, die ein bestimmtes Radikal erkennen lassen, und in besondere Säuren durch Oxydation übergehen können, wohl manche andere flüchtige Oele, die aber bis jetzt zu wenig untersucht sind, als dass es sich lohnte, sie hier näher auseinanderzusetzen, so vielleicht ein Oel aus dem Guajakholz u. A.

Folgender Rückblick auf die Hauptsubstanzen der eben erörterten ternären Oele mag deren Beziehungen zu einander wenigstens rücksichtlich der Zusammensetzung noch einmal kurz zusammenfassen:

Spirol	$C^{12}H^6O^2$ . . .	?	$C^{12}H^6O^4$
Bittermandelöl	$C^{14}H^6O^2$ . . .	Benzoësäurehydrat .	$C^{14}H^6O^4$
Spiräaöl . .	$C^{14}H^6O^4$ . . .	Spiroylsäurehydrat	$C^{14}H^6O^6$
?	$C^{16}H^8O^2$ . . .	Toluylsäurehydrat .	$C^{16}H^8O^4$
Anisöl . . .	$C^{16}H^8O^4$ . . .	Anissäurehydrat .	$C^{16}H^8O^6$
Cumarin . .	$C^{18}H^4O^4$ . . .	Cumarinsäurehydrat	$C^{18}H^4O^6$
Zimmtöl . .	$C^{18}H^8O^2$ . . .	Zimmtsäurehydrat .	$C^{18}H^8O^4$
Cumminol .	$C^{20}H^{12}O^2$ . . .	Cuminsäurehydrat .	$C^{20}H^{12}O^4$.

Homologe Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 243).

Benzol $C^{12}H^6$	Cumol $C^{18}H^{12}$
Toluol $C^{14}H^8$	Cymol $C^{20}H^{14}$.

Das Styrol $C^{16}H^8$ passt nicht in diese Reihe; das Xylēn $C^{16}H^8$ ist bis jetzt noch nicht mit ätherischen ternären Oelen und deren Säuren in Verbindung zu bringen.

Anhang: das Rautenöl *(Caprinaldehyd).*

Das Rautenöl (von *Ruta graveolens*) ist ein Gemisch einer sehr geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs mit einem O-haltigen Oele $C^{20}H^{20}O^2$, welches sich als der Aldehyd der Caprinsäure ansehen lässt und durch Oxydation in diese Säure ($C^{20}H^{20}O^4$) übergeht. Die Bildung des Rautenöls aus dem Leberthran, in welchem Caprin nachgewiesen ist, dient zur Bestätigung der innigen Beziehungen zwischen beiden Verbindungen. Durch sein Verhalten zu Ammoniak und ammoniakalischer Silberlösung wird die Aldehydnatur des Rautenöls festgestellt, indem es sich hiebei ganz wie ein ächter Aldehyd der Alkoholreihe verhält.

Eine alkoholische Lösung von Rautenöl gibt mit Ammoniakgas eine feste Verbindung, Caprinaldehyd-ammoniak $C^{20}H^{19}O + NH^4O$. Wird das letztere in alkoholischer Lösung mit SO^2 behandelt, so erzeugt sich ein krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in siedendem Alkohol leicht löslicher Körper, der sich betrachten lässt als ein Doppelsalz von schwefligsaurem Ammoniak mit schwefligsaurem Caprinyloxyd $(NH^4O + SO^2) + C^{20}H^{17}O + SO^2)$. Er ist homolog mit dem von Tilley dargestellten schwefligsauren Oenanthylaldehyd-ammoniak, dem Taurin und dem schwefelsauren Acetaldehyd-ammoniak von Redtenbacher. Der neue Körper entwickelt beim Kochen mit Kali: Ammoniak und Rautenöl; mit verdünnter Schwefelsäure liefert er SO^2 und Rautenöl neben SO^3NH^4O. Wagner.

C. Schwefelhaltige flüchtige Oele.

Die Oele der Cruciferen und Alliaceen, dann einige aus der Abtheilung der *Ferulaceae* (Unterabtheilung der *Umbelliferae*) sind durch ihren Schwefelgehalt, ihren scharfen, meist stark zu Thränen reizenden Geruch, ihren scharfen Geschmack, und ihre flüchtig reizende Wirkung auf die Haut besonders ausgezeichnet. Ausserdem gehen sie mit gewissen Metalloxyden und Metallsalzen Verbindungen ein, und sind häufig schwerer als Wasser. Erst wenige von ihnen sind bis jetzt gründlicher erforscht; aber je weiter die Untersuchung eindringt, um so mehr Wahrscheinlichkeit gewinnt die Ansicht, dass sie alle höchst ähnliche Radikale oder gar dasselbe Radikal besitzen, welches man Allyl (von *Allium*, Lauch) genannt hat, und das aus C^6H^5 besteht. Sie sind nun Schwefelverbindungen dieses Radikals, welchen sich häufig noch andere Elemente oder auch zusammengesetzte Radikale wie Cyan in der Art beimengen, dass dieselben entweder für sich oder zusammen mit Schwefel mit dem Allyl in Verbindung stehen. Aus den verschiedenen Verhältnissen, in welchen das Allyl mit diesen anderen Substanzen in Verbindung tritt, aus der Verschiedenheit dieser anderen Stoffe selbst, endlich vielleicht auch noch aus polymeren Zuständen lässt es sich begreifen, dass trotz des allen gemeinschaftlichen Radikals und Schwefelgehaltes sie in der Natur doch unter einander wieder eine so zahlreiche Reihe von Nüancen des scharfen Geruchs und Geschmacks darbieten können.

Bei den Aetherarten sind wir schon auf schwefelhaltige flüchtige Stoffe gestossen, die ebenfalls in hohem Masse den knoblauch-artigen Geruch darbieten, der bei den Oelen der Alliaceen so ganz allgemein ist; auch ist neuester Zeit aus dem Acetaldehyd eine Schwefelverbindung erhalten worden, die sich nach Geruch und physikalischen Eigenschaften ganz an die hier zu besprechenden natürlichen

Oele anschliesst; ferner ist es Anderson gelungen, durch Destillation von Oelsäure mit Schwefel schwefelhaltige flüchtige Oele künstlich zu erzeugen, die den Schwefelallylverbindungen in hohem Grade ähnlich sind; in diesen künstlich geschwefelten Oelen scheint ein Radikal C^8H^8 aufzutreten, welches Odmyl (von ὀδμή, Geruch) genannt wurde und mit dem Seite 231 beschriebenen Butyren isomer (oder identisch?) wäre. Endlich hat Hlasiwetz durch trockene Destillation des önylschwefelsauren Kalks mit Schwefelkalium stark knoblauchartig riechende Oele dargestellt, welche verschiedene Verbindungen von (C^6H^6S) mit Schwefelwasserstoff sind; dagegen fielen seine Versuche, aus Kohlenhydraten und Aceton durch Destillation mit Schwefel oder solchen enthaltenden Materien Allylkörper zu erzeugen, negativ aus.

Die zwei beststudirten Oele aus der Allylgruppe sind das Knoblauchöl, Allylsulphür, und das Senföl (Allylsulphocyanür, $All + CyS^2$). Das Oel von *Iberis amara, Capsella bursa pastoris,* vom Rettig, von *Sisymbrium officinale,* vom Meerrettig, ist Senföl, wenigstens dem wesentlichsten Bestandtheile nach (Pless). In der Brunnenkresse, in *Thlapsi arvense, Tropaeolum minus,* in den Lepidiumarten, in *Alliaria* u. A. ist entweder Knoblauchöl oder ein demselben höchst ähnliches Oel enthalten. [1]) Wertheim und Will haben über die Allylverbindungen das meiste Licht verbreitet; auch ist es ihnen geglückt, einige der von der Natur erzeugten Allylverbindungen künstlich in einander überzuführen. — Nach Bernays erkennt man den Schwefelgehalt dieser Oele sehr leicht, wenn man dem sie enthaltenden destillirten Wasser Zink und Schwefelsäure zusetzt, wo sich ein starker Schwefelwasserstoffgeruch zu erkennen gibt.

Das Radikal Allyl (C^6H^5) ist für sich nicht bekannt. Sein Sulphür ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls; es ist eine farblose, durchdringend knoblauchartig riechende Flüssigkeit, welche sich durch concentrirte SO^3 roth, durch salzsaures Gas blau färbt, und mit gewissen Metalllösungen charakteristische Niederschläge liefert. Die Fällung, welche in Alkohol gelöstes salpetersaures Silberoxyd darin erzeugt, besteht aus Schwefelsilber und einer krystallinischen Verbindung, die in heissem Wasser gelöst werden kann; sie schiesst daraus beim Erkalten in farblosen Säulen an, welche aus einem mit salpetersaurem Silberoxyd gepaarten Allyloxyd (C^6H^5O) zusammengesetzt sind. Durch Ammoniak lässt sich daraus das Allyloxyd als farbloses Oel abscheiden. Hlasiwetz hat auch die Existenz eines zweiten Allyloxyds $C^6H^5O^2$ wahrscheinlich gemacht. Auch mit Sublimat, Palladium- und Platinchloridlösungen erhält man aus dem Knoblauchöl schwerlösliche Verbindungen, die zum Theil verwickelte Doppelsalze (oft zugleich Chlor, Schwefel, Allyl, Sauerstoff und Metall einschliessend) darstellen; so besteht z. B. der mit Quecksilberchloryd aus Knoblauchöl erhaltene Niederschlag aus:

$$C^6H^5S + 2\,(HgS) + C^6H^5Cl + 2\,(HgCl).$$

Das ätherische Oel des schwarzen Senfs besteht aus Allylsulphocyanür ($C^6H^5 + C^2NS^2$). Es ist in diesen Saamen nicht schon fertig gebildet, sondern

[1]) Das Oel der Asa foetida besteht aus zwei Schweflungsstufen eines Radikals $C^{12}H^{11}$, nämlich $C^{12}H^{11} + S$ und $C^{12}H^{11} + S^2$. Unter gewissen Umständen tritt aus jenem Kohlenwasserstoff 1 H aus, und es entsteht 2 (C^6H^5), d. h. ächtes Allyl, welches mit Schwefelcyan wieder Senföl bilden kann.

entsteht erst durch Zerreiben und Befeuchten derselben, und den dadurch eingeleiteten Gährungsakt, gerade wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin. Das bei den Senfsaamen thätige Ferment ist Myrosin genannt worden und scheint eine Eiweissmodification zu seyn, die in den Senfsaamen selbst vorkommt (überhaupt treffen wir den Gährungserreger in der Natur sehr oft neben dem ihm entsprechenden Gährungsmateriale in demselben Pflanzentheile abgelagert, so das Emulsin, das Dextrin, das Asparaginferment, u. A.). Das Gährungsmaterial im schwarzen Senf ist myronsaures Kali[1]) (Bussy), das wir zunächst nun kurz besprechen wollen.

Man bereitet das myronsaure Kali am besten, indem man den getrockneten und gepulverten schwarzen (oder eigentlich braunen) Senfsaamen durch Auspressen von seinem fetten Oel befreit, dann mit warmem Alkohol behandelt, um das Ferment Myrosin zu gerinnen und unwirksam zu machen, und hernach die rückständige Masse mit Wasser auszieht. So wird obiges Salz gelöst, das man noch mit starkem Alkohol wascht. Es krystallisirt in farblosen Säulen, die in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind, bitter schmecken und Schwefel enthalten. Durch Weinsteinsäure kann man aus seiner Lösung das Kali abscheiden und dann durch Abdampfen die freie Myronsäure in syrup- oder balsamartigen Zustand (von dem sie auch den Namen hat: μυρον, Balsam) gewinnen; sie ist geruchlos, nicht flüchtig, in Wasser, aber nicht in Aether löslich. Nach Bussy enthält sie die vier gewöhnlichen organischen Grundstoffe und noch Schwefel; genauer ist ihre Zusammensetzung nicht ermittelt. Durch Myrosin und Wasser gibt sie sogleich das ätherische Senföl. Das Myrosin scheint durch andere Proteïnfermente rücksichtlich seiner Wirkung auf die Myronsäure nicht ersetzt werden zu können, und eben so wenig auf deren Gährungsmaterialien, z. B. Zucker, Stärkmehl, Gerbstoff u. A., als Erreger einzuwirken.

Das ätherische Senföl wird durch Destillation des gepulverten und einige Zeit lang vorher mit Wasser angerührten Senfsaamens bereitet; durch Rectification wird es gereinigt, indem erst das bei 155° übergehende Destillat aufgefangen wird. Es ist farblos, von scharfem Geschmack und zum Niessen und Thränen reizendem Geruch; von 1,01 spec. Gew., in Alkohol sehr löslich. Tropfenweis mit auf 120° erhitztem Natronkalk zusammengebracht, liefert es Allyloxyd, eine höhere Schweflungsstufe des Allyls, und Schwefelcyannatrium. Seine merkwürdigen Verbindungen mit Ammoniak und so fort gehören in die Alkaloid-Familie. Wird das Senföl innerlich genommen, so lässt sich sein Schwefelcyan im Harn (durch Eisenoxydsalze) nachweisen, das Allyl aber wird ganz zersetzt.

Der weisse Senfsaamen enthält keine Myronsäure und liefert desshalb mit Wasser auch kein Senföl; dagegen enthält er ebenfalls Myrosin (das Ferment) und noch eine krystallisirbare schwefelhaltige Materie, die man Sinapin genannt hat; sie wird durch Myrosin gleichfalls zersetzt, liefert aber kein Oel, sondern eine bitterscharfe Substanz und wahrscheinlich noch Schwefelblausäure (Henry).

---

1) Nach Winkler's neuesten Angaben ist die Myronsäure mit Kali und unkrystallisirbarem Zucker, wenigstens im Meerrettig, verbunden; dieser Zucker muss bei der Darstellung der Myronsäure durch Gährung mit Hefe zerstört werden.

Anhang zu den ätherischen Oelen:

Einige flüchtige Erzeugnisse der trockenen Destillation.

Wir betrachten hier diejenigen Produkte der trockenen Destillation organischer Stoffe, die nicht in die unorganische Chemie gehören, die ferner nicht im Vorhergehenden schon ihre Erledigung fanden (wie Holzgeist, Essigsäure, die Acetone, eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen u. A.) und die endlich keinen N enthalten (keine Alkaloide darstellen).

Kreosot $C^{28}H^{16}O^4$. Es ist ein Erzeugniss der trockenen Destillation sehr zahlreicher, sowohl stickstofffreier als stickstoffhaltiger Körper; im rohen Holzessig findet sich etwa 1%; im Theer von Buchenholz soll es bis zu 25% vorkommen. Man gewinnt es auf eine wegen seiner schwierigen Reinigung sehr umständliche Methode, deren Grundzüge in Folgendem zusammengefast sind (nach Reichenbach):

Man destillirt den rohen Holztheer so lange, bis etwa die Hälfte übergegangen ist; das Destillat besteht aus zwei öligen Schichten, welche durch eine Lage sauren Wassers geschieden sind; in der unteren Schichte findet sich das Kreosot. Dieses Oel wird mit Soda gesättigt stehen gelassen und das dabei sich abscheidende Oel wieder destillirt; die Anfangs übergehenden Flüssigkeiten werden weggegossen, bis im Wasser untersinkende Tropfen kommen. Diese werden für sich gesammelt und mit einer Kalilauge von 1,12 geschüttelt, wodurch das Kreosot gelöst, dagegen das ihm hartnäckig anhangende andere Oel, Eupion, abgeschieden wird. Endlich schlägt man das Kreosot aus der Kalilösung durch Schwefelsäure nieder, wascht es durch Schütteln mit Wasser, destillirt und fängt erst das bei 206° übergehende Destillat auf.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Rauchgeruch und ätzend brennendem Geschmack; es zerstört Epithelium und Epidermis und ist für Thiere und Pflanzen giftig. Das Kreosot, wie es gegenwärtig im Handel vorkommt, ist grösstentheils Phenylsäure; manche Chemiker sind sogar geneigt, jenen Körper überhaupt für identisch mit dem Phenol zu erklären. Dagegen betrachten es andere mit Zugrundlegung seiner oben angegebenen Formel als eine der Phenylsäure bloss homologe Substanz:

$C^{12}H^5O + HO$ Phenylsäure (Phenyloxydhydrat).

$C^{14}H^7O + HO$ Kreosot (Kreotyloxydhydrat).

Sein Vorkommen im Harn ist durch Städeler nachgewiesen; entweder ist es dessen Taurylsäure (siehe S. 262) oder ein Gemenge von dieser und Phenylsäure. Von seinem Entdecker wurden seine Heilkräfte hoch empfohlen, das Urtheil der Erfahrung darüber ist aber jetzt ein wenig günstiges; es koagulirt Eiweiss und kann so als blutstillendes Mittel in Betracht kommen, doch ist auch diese seine Wirkung nicht bedeutend. Am häufigsten wendet man es noch bei kariösen Zähnen an; starkes Rauchen scheint durch den Kreosotgehalt des Rauchs der Ausbreitung der kariösen Zerstörung Einhalt zu thun. Die merkwürdigste Eigenschaft des Kreosots ist der Widerstand, den es der Zersetzung und Fäulniss thierischer Materien, z. B. des Fleisches, leistet und woher es auch seinen Namen bekommen hat (κρέας, Fleisch und σωζω, ich erhalte). Es beruhen die conservirenden Kräfte des Rauches (beim Einräuchern des Fleisches u. A.), sowie mancher Theerarten und Brandöle (die bei der Einbalsamirung zuweilen in An-

wendung kommen) wohl hauptsächlich auf dem Kreosotgehalt beider. Fleisch und andere thierische Gewebe werden durch $^{1}/_{4}$stündiges Eintauchen in Kreosot auf lange Zeit vor Fäulniss geschützt.

Das reine Kreosot bricht das Licht sehr stark, hat ein spec. Gew. von 1,03 und siedet bei 207⁰; bei — 20⁰ ist es noch nicht fest. 1 Th. löst sich in 100 Th. kalten und 25 Th. kochenden Wassers. In Alkohol, Aether, Oelen und Essigsäure ist es leicht löslich. Es löst Jod, Schwefel, manche Salze auf; reducirt beim Erhitzen einige edle Metalloxyde. Fast alle Alkaloide und organischen Säuren lösen sich darin. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhitzt, liefert es das Chloranil (s. Chinasäure).

Das Eupion (von εὐ, gut, und πίον, Fett) ist der stete Begleiter des Kreosots in den Produkten der trockenen Destillation. Es besteht aus C^5H^6 und stellt ein farbloses, angenehm riechendes, ätherisches Oel dar, welches ganz indifferent, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist. Nach den neuesten Untersuchungen ist es übrigens ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen von der Formel ($C^n H^{n+1}$); ein Hauptbestandtheil darin ist der Amylwasserstoff (siehe S. 229). Das Pikamar, Pittakall, Cedriret und Kapnomor sind ebenfalls im Holztheer von Reichenbach aufgefundene Stoffe, über deren nähere Natur aber fast Nichts sicher bekannt ist. Das Pitakall soll durch seine glänzenden Farben ausgezeichnet sein, indem es bald indigblau, bald in dünnen Schichten goldfarben beschrieben wurde.

Paraffin wurde eine krystallinische Substanz von der Formel $C^n H^n$ genannt, welche sich fast immer in den Produkten der trockenen Destillation findet, weil sie durch Erhitzen nicht zersetzbar ist; ihren Namen (aus *parum* und *affinis*) hat sie desshalb erhalten, weil sie zu gar keinem anderen Stoffe eine Verwandtschaft zeigt. Alles spricht dafür, dass man verschiedene krystallinische Kohlenwasserstoffe, die aber einander polymer sind, unter dieser Benennung zusammengeworfen hat; namentlich hat Brodie nachgewiesen, dass die Schmelzpunkte dieser Körper, je nach dem Materiale (Holz, Wachs etc.), aus welchem sie abstammen, nicht unbedeutend differiren; so schmilzt das Reichenbach'sche Paraffin ($C^{24}H^{24}$) aus dem Theer bei 43⁰, der Melên genannte feste Kohlenwasserstoff aus dem Wachs, welcher $C^{60}H^{60}$ ist, bei 62⁰ etc. Alle diese Körper sind geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser und ganz neutral.

Das Naphthalin $C^{20}H^8$ ist ein Kohlenwasserstoff, der im Steinkohlentheer, im Russ, in den Produkten der trockenen Destillation des Pechs, Kamphers, benzoësauren Kalks und auch sonstiger Körper immer dann vorkommt, wenn die organischen Materien einer sehr hohen und andauernden Erhitzung unterworfen wurden. Durch mehrmals wiederholte Destillation der Produkte der trockenen Destillation selbst oder durch den Einfluss oxydirender Agentien auf dieselben (z. B. durch Chlor) wird seine Menge beträchtlich vermehrt. Es krystallisirt in farblosen, dünnen, rhombischen Blättchen, riecht etwas aromatisch, wiegt 1,04, schmilzt bei 79⁰ und siedet bei 212⁰. In kochendem Wasser löst sich eine kleine, in Alkohol und Aether eine beträchtliche Menge davon auf. Einige Säuren lösen auch etwas Naphthalin unter röthlicher Färbung. Selbst in sehr hoher Temperatur erleidet es keine Veränderung, und gerade desshalb, weil es zu den feuerbeständigsten und zugleich flüchtigen organischen Körpern gehört, bildet

es sich so allgemein, wenn organische Materien bei abgeschlossener Luft äusserst stark erhitzt werden. Es ist schwer verbrennlich, brennt aber angezündet wegen seines hohen Kohlenstoffgehaltes (94%), mit stark russender Flamme.

Das Naphthalin liefert, wie Laurent gezeigt hat, eine sehr bedeutende Menge von Substituten, welche noch dadurch wesentlich vergrössert wird, dass mehrere Naphthalinverbindungen selbst wieder der Substitution fähig sind. Nachstehende Tabelle mag von den Hauptrepräsentanten dieser Produkte einen ungefähren Ueberblick gewähren:

Naphthalin	$C^{20}H^8$	Naphtalinbichlorür . .	$C^{20}H^8 + Cl^2$
Chlonaphthase	$C^{20}H^7Cl$	Chlonaphtasebichlorür .	$C^{20}H^7Cl + Cl^2$
Chlonaphthese	$C^{25}H^6Cl^2$	Chlonapthesebichlorür .	$C^{20}H^6Cl^2 + Cl^2$
Naphthalinquadrichlorür . .	$C^{20}H^8 + Cl^4$		
Chlonaphthaseqnadrichlorür .	$C^{20}H^7Cl + Cl^4$.		
Bichlorbromnaphthise . . .	$C^{20}H^5Cl^2Br$		
Nitronaphthase	$C^{20}H^7NO^4$		
Sulfonaphthase	$C^{20}H^7SO^2$		
Naphthalinunterschwefelsäure	$C^{20}H^8S^2O^5 + HO$		
Naphthalamin	$C^{20}H^7 + NH^2$ (Naphthalidam).		

Als Beispiel höchster Verwicklung in der Substitution sind einige neuester Zeit beschriebene Körper aus dieser Reihe aufzuführen, z. B. Bromsulfonaphthalinsäure ($C^{20}H^6SO^2Br + SO^3 + HO$). Durch Erhitzen von SO^2NH^4O mit Nitronaphthalin stellte Piria die Naphthionsäure und Thionaphthionsäure dar, welche beide einander isomer sind ($C^{20}H^8NS^2O^5 + HO$). [1])

Die **Phthalinsäure** (oder Naphthalinsäure) ist ein Oxydationsprodukt des Naphthalins, enthält aber das letztere nicht mehr, sondern besteht aus $C^{16}H^6O^8$ (im hydratischen Zustand). Sie ist merkwürdigerweise identisch mit der Alizarinsäure, welche durch Oxydation eines Krappfarbstoffs entsteht. Ueberhaupt gehen mehrere Veränderungsprodukte des Alizarins in Körper aus der Naphthalinreihe über; so ist die von Laurent erhaltene gechlorte Naphthalinsäure identisch mit gechlortem Alizarin ($C^{20}H^5ClO^6$) (Wolf und Strecker) (s. Alizarin).

Man bereitet Phthalinsäure durch Kochen einer Chlorverbindung des Naphthalins ($C^{20}H^8 + Cl^4$) mit concentrirter Salpetersäure; das Kochen muss so lange fortgesetzt werden, als noch Stickoxyd frei wird. Dann wird die rückständige Krystallmasse in kochendem Wasser gelöst und heisst filtrirt; aus dem Filtrat scheiden sich perlmutterglänzende Schuppen ab, die am besten durch Sublimation völlig gereinigt werden. Die Phthalinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, ist geruchlos, schmilzt bei 105° und löst sich leicht in Alkohol. Sie lässt sich unzersetzt verflüchtigen, ihre Salze riechen beim Erhitzen nach Benzin. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich und scheiden auf Zusatz von stärkeren Säuren die Phthalinsäure ab. Sie gibt zur Bildung von Amiden und Imiden Veranlassung (s. diese Familie).

---

[1]) Piria hat in der jüngsten Zeit gefunden, dass das schwefligsaure Ammoniak auf eine Reihe von Nitrokörpern energisch einwirkt, indem es aus denselben verschiedene eigenthümliche und durch ihre Eigenschaften merkwürdige Produkte erzeugt, so aus Nitrobenzoësäure, -salicylsäure, -naphthalin etc. Das Nähere über diese Körper ist noch nicht veröffentlicht.

Das Paranaphthalin $C^{30}H^{12}$ begleitet das ihm polymere Naphthalin im Theer. Es ist in siedendem Alkohol kaum löslich, schmilzt bei 180⁰ und siedet bei 300⁰. Laurent hat auch aus ihm mehrere Substitute dargestellt.

X. Familie: die Harze.

Die Harze sind wohl grösstentheils als Veränderungs- (namentlich Oxydations-) Produkte der ätherischen Oele anzusehen; die Stearoptene und überhaupt die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele bilden den Uebergang zwischen beiden Familien. Manche Harze entstehen übrigens theils in der Natur, theils durch Kunst, ohne dass es für sie erwiesen wäre, dass ihrer Bildung ein ätherisches Oel vorausgegangen sey. Alle Harze sind sauerstoffhaltig und mindestens ternär zusammengesetzt; es gibt aber auch quaternäre stickstoffhaltige Harze, von welchen wir indess hier absehen, da sie sich natürlicher in die Familie der organischen Basen einreihen lassen.

Die Harze sind nicht flüchtig, in der Wärme schmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur fest und meist amorph, seltener krystallinisch. In Wasser sind sie ganz unlöslich, dagegen in der grossen Mehrzahl löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Ob sie gleich alle O enthalten, sind sie doch vergleichungsweise sauerstoffarm, daher alle brennbar. Sie sind Nichtleiter der Elektricität und werden durch Reiben negativ elektrisch. Meist ist ihre völlige Reindarstellung mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden: in diesem reinen Zustande scheint ihre Mehrzahl farblos zu seyn, doch gibt es unter den organischen Farbstoffen auch eine Abtheilung harzartiger Stoffe, die erst bei den Pigmenten beschrieben werden sollen. Im reinen Zustande sind sie geruchlos und sehr häufig auch geschmacklos, während sie in ihrem gewöhnlichen Vorkommen den Geruch und Geschmack des ihnen beigemengten ätherischen Oels zeigen. Ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 0,9 und 1,2. Unsere Kenntnisse über ihre Constitution und nähere Natur sind noch weiterer Aufklärung höchst bedürftig. Die überwiegende Anzahl der natürlich vorkommenden wie der künstlichen Harze sind Gemenge von mehreren verschiedenen Harzen, gerade wie auch die ätherischen Oele gewöhnlich Gemenge von Oelen sind. Auch Isomerieen und Polymerieen mögen bei ihnen häufig seyn.

Einige Harze sind stickstoffhaltig und von basischer Natur (siehe die Alkaloide); andere sind Säuren, viele sind völlig indifferent; letztere sind in kaustischen Alkalien unlöslich, während die sauren Harze damit lösliche Salze geben, die man unrichtigerweise Harzseifen genannt hat. Die sauren Harze selbst wieder zerfallen in entschiedene Säuren, welche sich auch in Ammoniak und kohlensaurem Natron auflösen, und in Halbsäuren (Halbharze), welche sich in den genannten Lösungsmitteln nicht, wohl aber in kaustischem Kali oder Natron lösen. Durch die meisten anderen Säuren werden die harzsauren Alkalien zersetzt, wobei das Harz selbst sich nicht selten als Hydrat abscheidet. Der Unterschied in der Konsistenz der Harze (Hart-, Weich-Harze) beruht wohl hauptsächlich auf der Quantität von fremden Einmengungen, besonders von ätherischen Oelen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Harze meist braun oder roth gefärbt und gelöst; Wasser scheidet sie daraus wieder ab. Mit Schwefelsäure erhitzt, liefern sie neben Gasen und humusartiger oder kohliger Materie den sog.

künstlichen Gerbstoff. — Durch ihre trockene Destillation erhält man mannigfaltige Kohlenwasserstoffe, zuweilen begleitet von organischen Säuren.

Die in der Natur auftretenden Harze gehören fast alle dem Pflanzenreich an und finden sich in letzterem wirklich in ausgedehnter Verbreitung, vielleicht wenigstens spurweise, in jeder Pflanze; dagegen kommen sie in manchen Familien und Pflanzentheilen in ganz besonderer Menge vor, und zwar theils in eigenen Behältern (neben ätherischem Oel), theils durch die Zellen vertheilt. Die sogenannten Balsame sind natürliche Mischungen von Harzen und flüchtigen Oelen; sie waren höchst wahrscheinlich ursprünglich bloss ätherische Oele, haben aber theilweise schon eine Oxydation untergangen; besonders schnell schreitet diese Sauerstoffaufnahme (Verharzung) vor sich, wenn die flüchtigen Oele aus ihren natürlichen Behältern von selbst ausschwitzen oder durch Einschnitte entleert, und so dem unbeschränkten Luftzutritt preisgegeben werden. Nie geht aber hierbei das gesammte Oel eine Verharzung ein, sondern es wird gerade durch seine Verharzung in den äusseren Schichten vor der Oxydation im Innern mehr oder weniger geschützt. Ueber die Bestimmung der Harze im Pflanzenleben ist wenig bekannt; auch sie wurden in einer gar bequemen Manier geradezu als Auswurfsstoffe angesehen. — Eine Reihe von Harzen finden sich fossil; sie stammen aber wohl alle direct oder indirect von Pflanzen her.

Im Thierreich kommen einige harzartige Stoffe vor, aber in höchst untergeordneter Weise, wenn man nicht gewisse Säuren, die durch Umwandlung des Gallenstoffs entstehen, zu den Harzen stellen will. Rücksichtlich der Wirkungen auf den thierischen Organismus weiss man beinahe gar nichts Sicheres über die ganz reinen Harze; die Gemische von Harz mit ätherischem Oel gehören durch Gehalt an dem letzteren jedenfalls zu den Reizmitteln und werden zuweilen innerlich, hauptsächlich aber äusserlich (zu Pflastern u. A.) in der Heilkunde verwendet.

Ueber die Entstehung der Harze hat man viele mögliche Vermuthungen, wenig sichere Kenntnisse; Heldt hat versucht, folgende Entstehungsweisen derselben aus den ätherischen Oelen wahrscheinlich zu machen:

1. Das ätherische Oel verliert einen Theil seines H und erhält denselben durch O ersetzt. Hierher rechnet er namentlich mehrere Stearoptene, die aber wegen ihrer Flüchtigkeit und einiger Löslichkeit in Wasser zu den ätherischen Oelen gestellt bleiben müssen, wenn man nicht dem herkömmlichen Begriff von Harz jeden sicheren Anhaltspunkt nehmen und Gewalt anthun will.

2. Es erfolgt ebenfalls Substitution von H durch O, aber es wird zugleich Wasser fixirt. Diese Harze sind meist indifferent.

3. Die ätherischen Oele werden geradezu oxydirt. Solche Harze verbinden sich meist mit Basen und sind um so mehr elektronegativ, je mehr O sie aufgenommen haben. Ihr Schmelzpunct ist um so niederer, ihre Löslichkeit in Alkohol um so grösser, je sauerstoffreicher sie sind.

4. Die Harze sind Oxydhydrate der flüchtigen Oele.

5. Die Harze sind Hydrate der ätherischen Oele.

Es möchte schwer zu läugnen seyn, dass auf die angegebenen Weisen Harze aus ätherischen Oelen entstehen können, aber ebenso schwer, alle die angeführten Arten zu erweisen; am schwierigsten dürfte aber immer die Entscheidung darüber werden, welcher Rubrik das eine oder andere Harz zuzutheilen sey.

Johnston's Versuche, verschiedene Harze auf ähnliche, unter einander einen Zusammenhang erreichende Formeln zu bringen, sind in hohem Grade willkürlich und mehr als Phantasiespiele denn als Naturgesetze zu beurtheilen.

Einen Theil der Harze gewinnt man durch Einschneiden in harzreiche Bäume, welche Schnitte bis auf das Holz gehen müssen; in manchen Fällen fliesst das Harz (als Balsam) von selbst aus; sehr viele Harze erhält man durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Einige werden künstlich dargestellt, so besonders die Harze, welche aus Brandölen ihren Ursprung nehmen. Die fossilen Harze werden gegraben oder wie der Bernstein gefischt. Noch gibt es verschiedene künstliche Erzeugungsweisen von Harzen, z. B. aus den Aldehyden durch Kochen mit Kali, aus Farbstoffen und anderen Materien durch Behandeln mit Salpetersäure u. A.; sie sind aber so vereinzelte Fälle, dass von ihnen bei der Beschreibung der einschlägigen Körper am besten gesprochen werden dürfte. — Die Reinigung der Harze von anderen Beimengungen geschieht durch Lösen der ersteren in Alkohol oder Aether, ferner durch Erhitzen mit Wasser (zur Vertreibung der flüchtigen Oele) u. s. w. Die Zerlegung der natürlichen Harzgemenge beruht auf der verschiedenen Löslichkeit derselben in kohlensauren und kaustischen Alkalien, in kaltem und heissem Alkohol und in Aether.

Die Anwendung der Harze in der Technik ist mannigfaltig; wir heben deren Benützung zum Anfertigen von Harzseifen, Kitten, Firnissen, zum Dachdecken, zur Gasbeleuchtung hervor, ausserdem sind einige Farbstoffe.

Die Firnisse wollen wir hier des Näheren besprechen; sie sind Flüssigkeiten, die, in dünnen Schichten auf andere Körper aufgetragen, zu harten, glänzenden, in Wasser unlöslichen Ueberzügen austrocknen und so theils die Einwirkung feuchter Luft auf gewisse Gegenstände verhindern, theils deren Oberfläche durch Glanz und Glätte verschönern sollen. Man unterscheidet nun: a. Fette Firnisse, die besonders aus Leinöl und anderen trocknenden Oelen bereitet werden, und b. Lackfirnisse, die wesentlich nur Lösungen von Harzen in Weingeist, Terpentinöl oder in fetten Oelen darstellen; die Lackfirnisse geben einen weit glänzenderen Ueberzug; häufig setzt man ihnen noch Farbstoffe zu. — Die Weingeistfirnisse enthalten gewöhnlich Schellack, Mastix, Terpentin, Sandarach; sie trocknen am schnellsten. Die Terpentinölfirnisse enthalten Copal, Dammharz u. A. in Terpentinöl gelöst, wobei ein Kampherbeisatz das Trocknen beschleunigt; sie sind besonders dauerhaft. Die fetten Lackfirnisse sind Lösungen von Bernstein oder Copal in trocknenden Oelen, wobei meist etwas Terpentinöl beigefügt wird; sie sind meist sehr dunkel und daher in ihrer Verwendung auf einen dunkeln Grund beschränkt, und trocknen langsam.

Eine sogenannte Harzseife, welche harzsaures und fettsaures Alkali gemengt enthält, wird in England und Nordamerika aus Palmöl und Colophonium mit fixem Alkali bereitet, und bildet wegen ihrer Wohlfeilheit ein vielverbreitetes Reinigungsmittel, soweit nicht ihr Harzgeruch in Betracht kommt.

Einzelbeschreibung der wichtigeren Harze.

Der Terpentin ist ein Balsam, dessen ätherisches Oel S. 241 abgehandelt worden ist; in seinem Harz hat man einige Harzsäuren unterschieden, nämlich die Pininsäure, Sylvinsäure, und im Terpentin von Bordeaux noch die Pimarsäure. Neuester Zeit ist eine Verschiedenheit dieser drei Säuren in der Zusammensetzung zweifelhaft geworden und sie stellen vielleicht immer nur Eine Säure dar, die aber durch kleine Beimengungen verschiedene Modificationen erleidet, oder vielleicht in isomeren Zuständen existirt. Die Formel dieser Säure ist $C^{40}H^{30}O^{2}$. Nach Laurent gewinnt man die Sylvinsäure durch Destillation der Pimarsäure und die Pininsäure wäre nur amorphe Pimarsäure. Früher glaubte

man die Sylvinsäure von der Pininsäure dadurch trennen zu können, dass man in eine heisse alkoholische Lösung von Kolophonium in Alkohol gelöstes essigsaures Kupferoxyd eintrug, wobei beide Säuren als Kupfersalze niederfielen; der Niederschlag gab dann an absoluten Alkohol nur sylvinsaures Kupferoxyd ab; aus dieser Lösung schlug man die Sylvinsäure durch Zusatz von SO^3 und Wasser nieder. Die Pininsäure erhielt man aus dem in absolutem Alkohol unlöslichen Kupfersalz, indem man dasselbe in heissem verdünntem Weingeist löste und mit Salzsäure die Pininsäure ausfällte.

Die Sylvinsäure kann in farblosen Blättchen krystallisirt gewonnen werden, ist in starkem Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 140⁰. Durch das Schmelzen scheint sie isomerisch umgeändert zu werden; wenn sie nämlich nachher zu einer amorphen glasigen Masse geworden, so schmilzt sie schon bei 100⁰ (wie überhaupt häufig bei zwei isomeren Körpern der amorphe einen niederern Schmelzpunkt hat, Wöhler). In ätherischer Lösung mit kohlensauren Salzen in Berührung, treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit den Basen. Ihre Alkalisalze sind farblos, harzähnlich, in Wasser löslich; ihre übrigen Salze sind unlöslich.

Die Pininsäure ist amorph und ihr Bittererdesalz soll in Weingeist unlöslich seyn; diese beiden Verhältnisse können fast allein zu ihrer Unterscheidung von der Sylvinsäure beigebracht werden. Durch Schmelzen wird sie braun und in die Colopholsäure verwandelt, die ebenfalls schwer von diesen vorgenannten Säuren zu unterscheiden ist. — Die Pimarsäure krystallisirt zuweilen, kommt aber auch amorph vor und geht durch Erhitzen in Sylvinsäure über. Sie schmilzt bei 125⁰ und wird dann erst bei etwa 60⁰ wieder fest. Mit Salpetersäure gekocht gibt sie die gelbe Azopimarsäure, die ebenfalls in Wasser unlöslich ist.

Der gemeine Terpentin (der Balsam der gewöhnlichen Pinus- und Abiesarten) ist halbflüssig, trüb, fast weiss und körnig, von starkem Geruch und bitterlich reizendem Geschmack. Er soll neben den Harzsäuren und dem flüchtigen Oel noch Spuren von Bernsteinsäure oder Ameisensäure enthalten. Je länger er an der Luft steht, um so dicker und harzreicher wird er. Mit Wasser destillirt geht das Terpentinöl über, die rückständige Harzmasse heisst gekochter Terpentin. Man kann sich die Bildung der Harzsäuren aus dem Terpentinöl durch Substitution von 2 O für 2 H verdeutlichen:

$C^{40}H^{32}$ Terpentinöl,
$C^{40}H^{30}O^2$ dessen Harzsäure.

Der Terpentin, welchen man an den Baumstämmen selbst völlig erhärten lässt, gibt das sogenannte gemeine oder Fichtenharz, welches immer noch etwas Oel einschliesst. Wird es einige Zeit lang unter öfterem Wasserzusatz geschmolzen und dann durchgeseiht, so bildet es nach dem Erstarren das sogenannte weisse Harz. Durch längeres Schmelzen ohne Ersatz des verdampfenden Wassers wird es gebräunt und liefert das Kolophonium oder Geigenharz, worin etwa 10% der neuentstandenen Kolopholsäure enthalten sind; etwas ärmer an letzterer, aber sonst ganz analog, ist das burgundische Pech.

Der ungarische Terpentin (von *Pinus pumilio*) ist klar, dünn und gewürzhaft und enthält das vom Terpentinöl verschiedene *Oleum templinum*. Der Strassburger Terpentin, der aber auch in Tyrol gewonnen wird und von *Abies pectinata* herstammt,

ist ebenfalls klar, dünnflüssig und riecht etwas citronenartig; ihm sehr ähnlich ist der venetianische (von *Larix europaea*); der sogenannte französische (von *Pinus pinaster*) ist klar, dickflüssig, verdickt sich mit Magnesia und enthält hauptsächlich Pimarsäure. Das sog. Galipot des Handels ist das Harz aus dem amerikanischen Terpentin.

Durch die trockene Destillation der mit Harz und Terpentinöl durchdrungenen Nadelhölzer gewinnt man (als Nebenprodukt bei der Kohlenbereitung) den Holztheer; zuerst geht ein hellerer Theer über, aus Terpentinöl und den vorgenannten Harzsäuren bestehend; nachher aber folgt der schwarze Theer, in welchem sich sehr zahlreiche Produkte der trockenen Destillation, so eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, dann das Kreosot, Essigsäure, Holzgeist u. A. noch neben einer kleineren Menge Terpentinöl vorfinden. *Aqua picis* heisst das mit solchem Theer geschüttelte Wasser, welches durch eine kleine Menge von Kreosot und Brandöl vielleicht nicht ganz ohne arzneiliche Wirksamkeit ist. Neuerer Zeit ist die äusserliche Anwendung des Theers gegen hartnäckige Hautausschläge als vorzüglich erprobt worden. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht das sogenannte Theeröl über, und zurück bleibt das Schiffspech. Durch Verbrennung werthloser harziger Stoffe wird der Kienruss gewonnen.

Das Fichtenharz, Kolophonium und Galipot werden zu Firnissen, Harzseifen, zum Brunnenmacherkitt und zum Leimen des Papiers in der Bütte (als Harzseife) verwendet. Das durch trockene Destillation des Harzes erhaltene Harzöl und Harzgas ist zur Beleuchtung sehr geeignet; es soll eine stärkere Leuchtkraft haben als das Steinkohlengas.

Copaivasäure. Sie ist unter den Harzen durch ihre Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet, und besteht aus $C^{40}H^{32}O^{4}$, ist also dem gewöhnlichen Kampher polymer. Man erhält sie durch Digeriren des Copaivabalsams mit Ammoniak, wobei sich achtseitige Prismen ausscheiden, welche mit Aether gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt werden. — Der Copaivabalsam stammt von sehr vielen Copaiferaarten (südamerikanischen Leguminosen) ab, und enthält Copaivaöl und Harze. Da er ein wichtiges aus dem Auslande stammendes Arzneimittel ist, sind die Prüfungsmethoden auf seine Reinheit von praktischem Interesse.

Hauptsächlich verfälscht wird er mit Terpentinöl und mit fetten Oelen; folgende Eigenschaften nun deuten an, dass solche Zusätze nicht gemacht sind: 3 Theile ächten Balsams geben mit 1 Theil Ammoniak ein klares Gemisch; Alkohol von 80% löst $^1/_{10}$ seines Gewichts auf; durch Vermischen von 9 Theilen Balsam mit 2 Theilen Ammoniak entsteht ein Gemisch, aus dem sich nach einiger Zeit ein krystallinisches Harz (die Copaivasäure) absetzt. Ein Theil Kalilauge, die $^1/_8$ Kalihydrat enthält, bildet mit 3 Theilen Balsam eine vollständige, klare Lösung, welche durch mehr Lauge sich trübt, und ein Kalisalz ausscheidet, das in Wasser, Aether und Alkohol sich klar wieder löst. — Neuerlich kommt ein sehr dünnflüssiger Balsam in Handel, der aber nicht desshalb als verfälscht anzusehen ist, sondern oft nur frischer und darum ölreicher ist (Wiggers). Destillirt man das flüchtige Oel daraus ab, so soll das zurückbleibende Harz hart und und spröde seyn; war aber ein fettes Oel beigemischt, so bleibt der Rückstand fett und schmierig, eine Art Oelfirniss.

Angenehm riechende, und desshalb als Gewürze verwendete Balsame sind der Mekka-, Tolu- und Perubalsam, und der in der Türkei gewonnene flüssige Storax. Sie enthalten theils Cinnammein, theils Styracin (s. S. 264), ausserdem Benzoësäure oder Zimmtsäure, ätherische Oele und Harze.

Der sogenannte weisse Perubalsam aus Centralamerika stammt von derselben Myrospermum-Art, welche in der Rinde den schwarzen oder gewöhnlichen peruvianischen Balsam liefert, während der erstere aus dem Innern der Frucht und den Saamen durch Auspressen in der Kälte gewonnen wird (Pereira). Aus diesem Balsam, der neutral ist und angenehm nach Melilotus riecht, erhält man durch Weingeist die Lösung eines krystallisirbaren Harzes, welches sich daraus allmälig in unreinen Prismen abscheidet. Durch Reinigen mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren werden daraus farblose Säulen vom Aussehen des salpetersauren Silberoxyds erhalten, welche hart und brüchig sind. Sie erhielten von ihrem Entdecker Stenhouse den Namen Myroxocarpin. Diese Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, geschmacklos und ganz neutral; sie schmilzt bei 115^0 und ist durch eine ungewöhnliche Indifferenz ausgezeichnet. Sie zeigt weder zu Säuren noch Alkalien irgend eine Verwandtschaft, wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen; starke Salpetersäure erzeugt damit nur Oxalsäure und ein unkrystallisirbares Harz, aber keine Pikrinsäure oder ähnliche Nitroverbindung. Auch Chlor wirkt nur sehr langsam darauf ein. Die Formel des Myroxocarpins ist $C^{48}H^{35}O^6$.

Das Gummilack fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten auf den Stich der Lackschildlaus aus; im Handel kommen verschiedene Sorten vor (wie Stocklack, Körnerlack, Schellack). Der Schellack wird durch Schmelzen und Durchseihen des ausgekochten Körnerlacks gewonnen, worauf man ihn zwischen Pisangblättern zu dünnen Lagen auspresst. Er kommt in braungelben glänzenden Platten in Handel, die neben Harz noch etwas Farbstoff und Wachs enthalten. Er ist in Weingeist leicht löslich und kann mit Chlorkalk gebleicht werden. Er liefert das Hauptmaterial zur Siegellackfabrikation.

Das feinste Siegellack wird aus Schellack mit Terpentin, Perubalsam und einer unorganischen Farbe (z. B. Zinnober) bereitet. Ausserdem dient der Schellack zu Kitten für Glas und Porcellan, welche aber beim Erwärmen erweichen; dann zu Firnissen, Polituren für Tischler u. A. Das Harz des Gummilacks verhält sich als eine schwache Säure.

Mastix (aus *Pistacia lentiscus*), Sandarach (aus *Thuja articulata*), Elemi, Anime, Weihrauch u. A. sind Harzgemenge, unter welchen gewöhnlich eine Harzsäure und ein oder mehrere indifferente Harze sich befinden. Man bedient sich dieser Harze zu Zahnkitten, Lackfirnissen, Räucherpulvern.

Das Jalappenharz findet sich in den milchsaftführenden Wurzeln verschiedener amerikanischer, besonders mexikanischer Windenarten, die ein wegen seiner purgirenden Kräfte vielangewandtes Arzneimittel liefern. Ein Hauptbestandtheil des Harzgemenges aus der Jalappe ist indifferent und Rhodeoretin genannt worden, weil er sich mit Vitriolöl karminroth färbt; dieses Harz ist farblos, geruch- und geschmacklos, und darum wohl nicht der hauptsächlich wirksame Bestandtheil der Wurzel. Das Rhodeoretin besteht aus $C^{42}H^{35}O^{20}$; mit Alkalien verbindet es sich unter Wasseraufnahme, und wird daraus abgeschieden als Hydrat erhalten. Wird in die weingeistige Lösung des Rhodeoretins salzsaures Gas geleitet, so scheidet sich eine ölige Materie ab, und es findet sich Traubenzucker in der Lösung. Kaiser. Es ist demnach das Rhodeoretin eine gepaarte

Zuckerverbindung, wie wir solche später am Phloridzin, Salicin u. s. w. werden kennen lehren.

In der Rhabarberwurzel habe ich mit Döpping zwei unkrystallisirbare Harze nachgewiesen, das Erythroretin (Rothharz) und Phäoretin (Braunharz); beide sind durch ihre prachtvoll rothen Färbungen ausgezeichnet, die sie in Berührung mit Alkalien zeigen. Sie scheinen der bei den Pflanzenpigmenten zu schildernden Chrysophansäure, die ebenfalls in der Rhabarber vorkommt, nahe zu stehen. Die beiden Harze gehen beim innerlichen Gebrauche der Rhabarber in den Harn über, und ertheilen demselben eine rothe Farbe, sowie er alkalisch ist oder alkalisch gemacht wird; durch Säuren wird diese rothe Färbung in eine gelbe umgewandelt, daher der frisch gelassene saure Rhabarberharn gelb aussieht, aber beim Faulen (durch Ammoniakbildung) roth wird; auch die aus solchem Harn niederfallenden Erdphosphate sind röthlich oder violett gefärbt. Die arzneiliche Wirkung dieser isolirten Harze verdient noch näher geprüft zu werden.

Das Guajakharz (von *Guajacum officinale*, Westindien) ist braungelb oder grünlich, sehr hart, spröde, von bitterscharfem kratzendem Geschmack; in Alkohol vollständig löslich, dagegen wenig löslich in Terpentinöl. Sein Pulver oder seine weingeistige Lösung werden durch mancherlei Einflüsse zuerst grün, dann prachtvoll blau gefärbt. Diese Färbung erfolgt langsam schon an der Luft, schnell durch manche oxydirende Agentien; aber zuweilen auch auf nicht erklärliche Weise durch viele organische Materien, namentlich Proteïnsubstanzen in dem Zustande, in dem sie in den Pflanzen auftreten; durch Erhitzen bis 100⁰ verlieren die letzteren diese Eigenschaft. Nur der in Ammoniak lösliche Theil des Guajakharzes untergeht solche Farbewandlungen. Die Säure, welche in Guajak vorkommt, besteht aus $C^{12}H^8O^6$, und unterscheidet sich von den Harzen durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihre Sublimirbarkeit; sie nähert sich der Benzoësäure (Thierry). Die Produkte der trockenen Destillation des Guajaks sind von Sobrero untersucht worden, aber ihre Beziehung zu dem Guajakharz ist nicht nachgewiesen; sie bestehen aus einem Oel, Guajacyl $C^{10}H^8O^2$, und aus einer Brenzsäure ($C^{14}H^8O^4$); die farblosen Lösungen der Alkalisalze dieser Säure werden an der Luft roth, und gehen hierauf durch eine Reihe von Nuancen in Grün über.

Das Harz von *Xanthoraea hostilis* (aus Australien) ist durch die Menge von Pikrinsalpetersäure merkwürdig, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert (Stenhouse). Durch trockene Destillation liefert es ein leichtes Oel, welches aus Benzin und Cinnamên besteht, und eine sehr reichliche Quantität des früher geschilderten Phenyloxydhydrats.

Das Lactucon ($C^{40}H^{31}O^3$) ist ein krystallisirbares Harz aus dem *Lactucarium* oder dem eingetrockneten Milchsafte von *Lactuca virosa;* es wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen und scheidet sich beim Erkalten desselben ab. Es ist geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, und schmilzt bei 150⁰. Zweifelhaft ist es, ob die Annahme von Aubergier Grund hat, wonach es das narkotische Princip des Giftlattichs ausmachen würde. In der Zusammensetzung steht ihm das Betulin, Birkenharz sehr nahe. — Das Asclepion ist das im Milchsafte von *Asclepias syriaca* vorkommende, krystallisirbare Harz, welches aus $C^{40}H^{34}O^6$ besteht und in sehr vielen Punkten dem Lactucon

analog sich verhält. Auch in anderen Milchsäften finden sich häufig ziemliche Harzquantitäten, ganz besonders in denjenigen, welche die Schleimharze liefern.

Die Schleimharze sind natürliche Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des von selbst oder aus Einschnitten ausgeflossenen Milchsaftes verschiedener Pflanzen erhalten. Aus der Natur ihrer Hauptbestandtheile ergeben sich die chemischen Eigenschaften der Schleimharze von selbst; sie lösen sich nur zum Theil im Alkohol, theilweise in Wasser, und geben so emulsionsartige Flüssigkeiten. Durch das eingemengte ätherische Oel besitzen sie meist sehr eigenthümliche Gerüche und arzneiliche Kräfte, welche namentlich für gewisse Verstimmungen des Nervensystems sehr angepriesen werden. Eine grosse Zahl dieser Schleimharze stammt aus einer Unterabtheilung der Umbelliferen (aus den sogenannten *Ferulaceae*), andere gehören anderen Familien an. Beispiele von Schleimharzen *(Gummi resinae)* sind: *Asa foetida*, *Gummi ammoniacum*, *Myrrhe*, Gummigutt, *Galbanum*. Die knoblauchartig riechenden enthalten schwefelhaltige ätherische Oele.

Der Copal stammt hauptsächlich von Hymenäaarten in Guinea, welche denselben theils aus ihren Stämmen, theils aus ihrer Pfahlwurzel ausscheiden; man findet ihn oft im Sande an den Flussufern, wo er durch längeres Liegen und den Einfluss von Luft und Feuchtigkeit eigenthümliche Veränderungen erlitten hat. Es sind aus dem Copal dreierlei Harze isolirt worden:

$C^{40}H^{31}O^{5}$ löslich in absolutem Alkohol.
$C^{40}H^{31}O^{3}$ unlöslich in Alkohol und Aether.
$C^{40}H^{31}O^{2}$ unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln organischer Körper.

Einige Copalsorten können unmittelbar zur Firnissbereitung angewandt werden, andere müssen erst vorher geschmolzen werden, ehe sie in Alkohol oder Terpentinöl sich auflösen; beim Schmelzen geben sie flüchtiges Oel und Wasser ab. Der Copalfirniss ist sehr wichtig für das Lackiren.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinien und findet sich in den Braunkohlenlagern sehr verschiedener Gegenden, am häufigsten aber im Sand und angeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens, von wo er durch die Fluthen ausgespült und dann auf der See gefischt wird. Sein Aussehen ist bekannt; häufig enthält er Insekten eingeschlossen, denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten. Bei 287° schmilzt er, und liefert ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, Essigsäure und Wasser, als Rückstand aber eine dunkle Harzmasse *(Colophonium succini)*. Das Harz des Bernsteins ist, wie das mancher Copalsorten, vor dem Schmelzen unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln der Harze, nachher aber löst es sich in fetten Oelen, Terpentinöl, Aether, und wird so zur Firnissbereitung tauglich. Mit Salpetersäure gibt der Bernstein ein moschusartig riechendes Produkt (künstlicher Moschus), zugleich viel Bernsteinsäure, und sonderbarerweise Laurineenkampher (Döpping). Die grösseren reinen Stücke des Bernsteins werden durch Drehen und Schleifen zu Schmucksachen verarbeitet; die unreinen kleinen Stücke dienen zur Gewinnung der Bernsteinsäure und des Firnisses.

Der Asphalt, Erdharz, ist wohl nichts als das Harz von Steinölarten; je vollständiger die Verharzung in ihm durchgeführt ist, um so fester ist seine

Konsistenz. Er findet sich zuweilen auf Seen, so auf dem todten Meer und dem Erdpechsee auf Trinidad; sonst gewöhnlich bei Kohlenlagern und mit Sand gemengt. Von letzterem trennt man ihn durch kochendes Wasser, worin der Sand zu Boden fällt und der gereinigte Asphalt oben aufschwimmt: hievon abgenommen, wird er gewöhnlich noch umgeschmolzen. So erhält man den sogenannten Bergtheer, welcher mit bituminösem Kalkstein gemengt als Erdharzkitt benützt wird. In vielen Gegenden wird der Asphalt bergmännisch gewonnen, so der von Seyssel und von Lobsann. Künstlicher Asphalt wird aus dem in Gasfabriken abfallenden Theer bereitet, indem man durch Erhitzen die beigemengten Brandöle verharzt oder verflüchtigt; das dabei gesammelte Oel kann in mehrfacher technischer Rücksicht das Terpentinöl ersetzen. Man bedient sich des Asphalts namentlich, um feuchte Räume trockener zu machen, indem man Schichten desselben auf Böden und Mauern aufträgt; dann zum Pflastern von Wegen, zum Ueberziehen von dünnen Gas- oder Wasserleitungsröhren u. A. Das flüchtige Oel des Asphalts ist Petrolên genannt worden, und dem Terpentinöl polymer ($C^{40}H^{32}$); es siedet bei 280⁰.

Idrialin $C^{42}H^{14}O$ tritt neben einem Kohlenwasserstoffe Idryl ($C^{42}H^{14}$) in dem Quecksilberlebererz von Idria, gemengt mit Schwefelquecksilber auf. Es ist krystallinisch, nicht unzersetzt zu verflüchtigen, und stimmt rücksichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse ganz mit den Harzen überein. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine tiefblaue gepaarte Verbindung, deren Kalisalz in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Noch kommt eine Reihe von fossilen Harzen vor, wie das Hatchetin, der Ozokerit, der Retinit, die von Mulder in den friesischen Torfen aufgefundenen Harze. Die sogenannten Bergseifen sind Kohlenwasserstoffe von fettartigem Aussehen.

XI. Familie: die Kautschuckkörper.

Die Kautschuckkörper schliessen sich am nächsten an die ätherischen Oele und die Harze an; an erstere rücksichtlich der Zusammensetzung, an letztere in Bezug auf Nichtflüchtigkeit, Produkte der Destillation, Lösungsverhältnisse und Vorkommen. Doch haben sie auch wieder so viel Eigenthümliches, dass sie am besten in einer eigenen Familie zusammengefasst werden.

Sie finden sich in den Milchsäften gewisser Pflanzen, namentlich der Euphorbiaceen, Urticeen, Apocyneen, und zwar nicht in gelöster, dem Blutfibrin ähnlicher Form, wie Schulz glaubte, sondern unter der Form von Kügelchen aufgeschwemmt und emulsionsartig vertheilt (H. Mohl). Die Milchsäfte aus anderen Pflanzenfamilien, als den genannten, sind arm an Kautschuck, dagegen oft reich an Schleimharzen, und häufig durch narkotische oder scharfe Substanzen von bedeutender Wirkung auf den Thierorganismus.

Die ganz reinen Kautschuckkörper sind farblos, fest, und entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen in ausserordentlichem Grade elastisch. Wenn sie einmal zusammengeballt und fest geworden sind, lassen sie sich nicht mehr in Wasser fein zertheilen. Sie sind durchaus amorph, völlig indifferent, geschmack- und geruchlos, etwas leichter als Wasser.

In Wasser und Alkohol absolut unlöslich; in völlig reinem Aether und Chloroform löslich, ebenso in gewissen Oelen, welche bei der trockenen Destillation gewonnen werden, namentlich in dem Brandöle aus ihnen selbst (Cautschên), so wie im Steinkohlenöl. Auch in einigen anderen ätherischen und fetten Oelen lösen sie sich, theils ohne, theils mit Verlust ihrer Elasticität. Sie sind alle nicht flüchtig. Die ächten Kautschuckkörper sind bloss Kohlenwasserstoffe, das an sie sich anreihende Viscin enthält aber auch Sauerstoff.

Ueber ihre Bildung, so wie ihre specielle Bedeutung in dem Pflanzenorganismus wissen wir gar Nichts. Auch sie werden deshalb für Auswurfsstoffe erklärt. In der Technik dienen sie zu sehr mannigfaltigen Zwecken.

Die Darstellung der wasserdichten Zeuge (*Macintosh*) beruht darauf, dass man künstliche Lösungen von Kautschuk (in mit Schwefel gekochtem Terpentinöl, in Kautschucköl oder Theeröl) zwischen zwei Zeuge bringt, und diese dann durch Walzen zieht. Auch bei längerem Trocknen an der Luft bleibt die Kautschuckmasse zwischen beiden Lagen noch klebrig, und behält den Geruch nach dem nur theilweise verharzten Lösungsmittel. Diesen Rest von Geruchsstoff (ätherischem Oel) kann man aber daraus mit heissem Weingeist ausziehen, wodurch auch das Trocknen derselben sehr beschleunigt wird. Solche Zeuge können übrigens der Gesundheit dadurch schädlich werden, dass sie der Körperausdünstung keinen Ausweg gestatten, so dass man unter ihnen durch Schweiss leicht ganz durchnässt wird. Sonst liefern die Kautschuckkörper dem Chemiker ein unentbehrliches Material zu Verbindungsröhren an Apparaten u. A.; ausserdem werden sie zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, zu Schuhen, zu Schienen für Beinbrüche (*Gutta percha*), zu Sonden, Kathedern u. s. w. verarbeitet.

Das sog. Vulkanisiren der Kautschuckkörper (eine Erfindung Hancock's) beruht im Wesentlichen darauf, dass man diese Substanzen vollständig entwässert, wobei sie oft bis 25% verlieren; dann mit Schwefel auf das innigste zu mengen sucht. Zu diesem Inkorporiren von Schwefel wählt man theils geradezu geschmolzenen Schwefel, theils Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Der vulkanisirte Kautschuckkörper zeigt wesentliche Abänderungen der ursprünglichen Eigenschaften; er behält nach dieser Schwefelaufnahme seine Elasticität bei jeder Temperatur, löst sich nicht mehr in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des Kautschucks und widersteht den heftigsten Eindrücken. Adriani fand in vulkanisirter *Gutta percha* 8—11% Schwefel.

1. Das gemeine Kautschuck. *Gummi elasticum,* Federharz.

Es besteht aus C^8H^7 und wird aus verschiedenen Pflanzen der oben genannten Familien, namentlich aus *Siphonia elastica,* dann gewissen Hevea-, Urceola-, Artocarpus- und Ficus-Arten gewonnen, und zwar durch Entleerung ihres Milchsaftes vermittelst Einschnitten. Zuweilen kommt dieser Milchsaft als helle, rahmartige Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen nach Europa, und hat dann einen säuerlich-fauligen Geruch. Dieser Saft enthält nach Faraday

31,7 %	Kautschuck,
1,9 „	Pflanzeneiweiss,
7,0 „	bittere stickstoffhaltige Substanz,
2,9 „	in Wasser löslichen Stoff,
56,5 „	Wasser.

Wird dieser Saft in dünnen Schichten auf feste Körper aufgetragen, so erhärtet er bald zu einer dunkeln, zähen Haut. Durch Verdünnen des Saftes mit Wasser scheidet sich das Kautschuck als eine Art von Rahm oben ab; man wascht

denselben wiederholt mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzt, und nachher mit heissem Weingeist, um das reine, farblose Kautschuck zu erhalten; es ist so bereitet im Anfang noch klebrig, weich, durchscheinend; allmählig trocknet seine Oberfläche, während frische unberührte Schnittflächen immer noch an einander kleben. Es ist Nichtleiter der Electricität. Unter dem Nullpunct wird es hart, aber nicht brüchig.

Dasjenige Kautschuck, das in schwarzen Platten oder Beuteln im Handel so allgemein vorkommt, wird durch Aufbringen des Saftes auf gewisse Modelle in die eigenthümlichen Formen gebracht und durch den Russ beim Trocknen am Feuer geschwärzt.

Das Kautschuck schmilzt bei 230⁰, und bleibt dann, wenn es in grösseren Klumpen beisammen ist, oft noch Jahre lang zäh und klebrig. Bei noch höherer Temperatur lässt es sich an der Luft entzünden und brennt mit russender Flamme. Durch die trockene Destillation liefert es mehrere von Himly und von Bouchardat untersuchte Kohlenwasserstoffe, welche durch ihre verschiedene Flüchtigkeit sich von einander trennen lassen. Einer derselben, das Cautschên C^8H^6, kann bei grosser Kälte in Krystallen erhalten werden und siedet schon bei 14^0; er ist von Ditretyl oder Butyren (C^8H^8) begleitet. Viel weniger flüchtig ist das Heveen, das erst bei 315^0 siedet und durch Chlor wachsähnlich erstarrt. Das Cautschin siedet bei 171^0, ist dem Terpentinöl isomer, und verbindet sich wie dieses mit salzsaurem Gas.

2. *Gutta percha.*

Diese dem Kautschuck in hohem Grade ähnliche Substanz stammt von *Isonandra Gutta* (Familie der *Sapoteae*), einem hohen ostindischen Baume, aus dessen beim Entrinden hervorquellendem Milchsafte sie gewonnen wird. Sie hat die gleiche Zusammensetzung wie das Kautschuk, dem sie auch in den meisten Eigenschaften höchst ähnlich ist. Dagegen ist sie dadurch charakterisirt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, gleichsam faserig und kaum elastisch ist; durch Erwärmen z. B. mit heissem Wasser, wird sie eben so elastisch wie der gemeine Kautschuck bei gewöhnlicher Temperatur. Ihr bestes Lösungsmittel ist Terpentinöl oder Chloroform. Neuester Zeit wurde von einem ihr höchst ähnlichen Kautschuck, *Gutta mala*, aus dem holländischen Ostindien berichtet, es ist aber noch nicht näher untersucht.

Vielleicht existiren in den verschiedenen Milchsäften noch manche andere Modificationen des Kautschucks, die nur bis jetzt nicht erforscht sind, weil ihre Menge gewöhnlich zu gering, und ihre völlige Reinigung so sehr schwierig ist.

3. *Viscin,* Vogelleim.

Das Viscin ist ein wasserheller klebriger Stoff, der sich in den Beeren der Mistel, vielleicht auch in den grünen Zweigen von *Ficus elastica* vorfindet; es wäre möglich, dass auch im Pollen der Orchideen, im Stigma der Asclepiadeen und an manchen anderen Pflanzenorganen der klebrige Saft aus Viscin bestände. Nach Schleiden entsteht das letztere durch Auflösung vorhandener Zellen und ist desshalb so kohlenreich. Auch das Viscin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen löslich in Aether, ätherischen Oelen und noch in warmen Alkalilösungen. Man bereitet den Vogel- (oder Fliegen-) leim durch Auspressen der Mistelbeeren

und Zusetzen von Wasser zum Safte, wodurch sich das Viscin abscheidet; es soll etwa 15% Sauerstoff enthalten.

Der sogenannte Meer- oder Schiffsleim, dessen man sich in England zur Vereinigung von Mastbaumstücken mit einander bedient, wird aus 2—4 Theilen Kautschuck, 38 Theilen Steinkohlenöl und 62 Theilen gepulverten Schellacks zusammengesetzt. — Johnston will einige fossile, dem Kautschuck ähnliche, bituminöse Stoffe in Derbyshire aufgefunden haben.

XII. Familie: die Humuskörper.

Die Ackererde, oder die oberste fruchtbare Bodenschichte, welche die Erdoberfläche an einzelnen Stellen in erstaunlicher Mächtigkeit, an anderen nicht zolltief überzieht, verdankt zweierlei Arten von natürlichen Zerstörungsprocessen ihre Entstehung.

Erstens der Verwitterung der Gesteinsmassen, namentlich der viel verbreiteten Silicate, wie sie durch die abwechselnde oder gleichzeitige Einwirkung von Luft, Kohlensäure, Feuchtigkeit, Temperaturwechsel und mechanischen Agentien eingeleitet wird; die specielle Betrachtung dieses grossartigen und nie rastenden Zerstörungsvorganges in der Natur gehört in die unorganische Chemie.

Zweitens der Verwesung und Fäulniss von organischem, pflanzlichem oder thierischem Material, wenn wir so sagen wollen, der allgemeinen Verwitterung des organischen Stoffs, bei welcher grösstentheils dieselben Einflüsse die Hauptrolle spielen, wie in der Zerstörung der Felsmassen. Diesen Vorgang der Vernichtung des eigenthümlichen Gepräges der einzelnen organischen Stoffe hat man die Humusbildung genannt, wenn dabei noch allgemeine organische Materien übrig bleiben, und ihn haben wir hier näher zu besprechen.

Die Pflanzen- und Thierstoffe, welche dem Lebenseinflusse entzogen sind, kehren alle, auf langsame oder schnelle Weise wieder dahin zurück, woraus ihre Grundstoffe und ihre unorganischen Verbindungen entnommen sind, nämlich in die Erde (das Wasser) und in die Luft. Ihr Kohlenstoff wird dabei in der allerletzten Metamorphose gewöhnlich zu Kohlensäure, ihr Wasserstoff zu Wasser, ihr Stickstoff zu Ammoniak, ihre unorganischen Salze gehen als solche oder in etwas abgeänderter Form geradezu wieder in den Boden über. Ehe aber diese völlige Auflösung des organischen Stoffs in die einfachsten, allgemeinsten und beständigsten unorganischen Verbindungsformen seiner Elemente erreicht wird, tritt sehr häufig eine merkwürdige Mittelbildung ein, auf der der organische Stoff gewissermassen noch einmal Halt macht, und dann erst bei günstigen Umständen völlig in die unorganische Form übergeht. Diese Mittelperiode, die man Humusbildung genannt, ist sehr interessant durch die grosse Gleichförmigkeit, mit der sie hier für Körper der verschiedensten Eigenschaften und Zusammensetzung in die Erscheinung tritt. Es werden nämlich die meisten organischen Stoffe in dieser Periode unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure (zum Theil auch Ammoniak) und unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, dunkler, braungelb-braunschwarz gefärbt; es sind dann ihre früheren Eigenthümlichkeiten verwischt, sie behaupten aber noch die organische Natur und Zusammensetzung, und

lassen sich auf eine geringe Anzahl von Materien zurückführen, deren Eigenschaften wir alsbald näher hervorheben werden. [1]) An dieser allgemeinen Veränderung betheiligen sich in erster Linie gerade die eigentlichen Baustoffe aller Organismen, nämlich die Kohlenhydrate und die Proteïnkörper, und beider Zersetzungsprodukte scheinen in der Periode der Humusbildung sehr ähnlich oder identisch zu seyn. Ausserdem können aber noch viele andere Materien in solche Humussubstanzen übergehen; nur von den ätherischen Oelen, Harzen, Fetten und einigen Alkaloiden ist bis jetzt eine derartige Zersetzungsweise noch in keiner Art wahrscheinlich geworden.

Ganz analoge, zum Theil wohl wirklich gleiche Materien lassen sich nun aber auch künstlich erzeugen, und auch hier mit besonderer Leichtigkeit aus den Kohlenhydraten und aus den Proteïnstoffen, theils durch Einwirkung kräftiger Säuren, theils durch Behandlung mit starken Salzbasen. Unter den ebengenannten Einflüssen gehen aber überhaupt sehr viele organische Stoffe in eine Art Humus über, ja wenn man die fälschlicher Weise für Kohle gehaltenen schwarzen Stoffe, die z. B. Vitriolöl aus so sehr vielen organischen Materien hervorbringt, zu den Humusmaterien stellt, so möchten nur wenige organische Körper vorhanden seyn, die nicht künstlich in Humussubstanz übergeführt werden können. Alkalien und alkalische Erden machen manche Lösungen von organischen Säuren oder deren Salzen geneigt, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, und moderartige Materien abzusetzen. Endlich bleibt beim Auflösen von Gusseisen in Salzsäure ein schwarzbrauner Humuskörper zurück. Von dem Apothema der Extractivstoffe, das ebenfalls hierher zu rechnen ist, wird weiter unten die Rede seyn.

Alle Humuskörper sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt; im reinen Zustand vielleicht alle stickstofffrei, und ternär zusammengesetzt, aber äusserst geneigt, Ammoniak zu absorbiren, wesshalb man häufig in ihnen N als integrirenden Bestandtheil voraussetzte. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind sehr verschieden, und sie lassen sich in folgender Weise darnach ordnen: α. solche die für sich schon in Wasser löslich sind. β. solche die erst durch Vermittlung von Alkalien darin löslich werden; γ. solche, die unter keiner Bedingung in Wasser gelöst werden können. Alle sind unlöslich in Fetten und ätherischen Oelen, in Aether, viele auch in Alkohol. Wahrscheinlich stehen alle unter einander in nahem Zusammenhang, sowohl nach der Entstehungsart als nach der Zusammensetzung. Rücksichtlich der letzteren nähern sie sich auffallend den Kohlenhydraten. Alle sind im reinen Zustande, sowie in ihren Verbindungen

---

[1]) Mit dieser Fäulniss und Zersetzung der allgemeinen organischen Materien hängen sehr wichtige geologische Bildungen auf das Engste zusammen, so die Bildungen von Schwefeleisen (Eisenkies), wo schwefelsaure Salze, Eisenoxyd und Humusstoffe zusammentreffen, wohin auch die Verkiesung der Versteinerungen gehören dürfte; die Erzeugung der Alaunschiefer (aus verwesenden Fucusarten, Forchhammer), die Ablagerung der Raseneisensteine etc. Die faulenden organischen Ueberreste wirken desoxydirend auf Eisenoxyd, lassen daraus kohlensaures Eisenoxydul entstehen, daher auch in den Bodenarten (besonders in den tieferen Schichten) von Wilson und Phillips Eisenoxydul gefunden wurde; nach des letzteren Versuchen ist dasselbe der Vegetation nicht schädlich, was früher häufig behauptet wurde.

unkrystallisirbar, geruchlos, meist auch geschmacklos, nicht flüchtig. Ihre meisten Verbindungen sind ebenfalls gelb oder braun gefärbt. Einige sind indifferent, andere stellen schwache Säuren dar; die letzteren haben oft in ausgezeichnetem Grade das Vermögen, mehrere Basen zugleich zu sättigen (s. später den Begriff der mehrbasischen Säuren).

Ihre Bedeutung für das Pflanzenleben muss eine sehr grosse seyn. Sie wurde in zweierlei Weise aufgefasst: A) nach den Einen sollen die Humuskörper als das allgemeine noch organische Zersetzungsprodukt der organischen Stoffe unter Einfluss des Lebensprocesses unmittelbar wieder assimilirt, d. h. zum Neubau von pflanzlichem Material benützt werden können. Diess war früher die beinahe unbestrittene Ansicht, für die bei den Landwirthen die meisten Stimmen sprechen, und die auch jetzt noch einige Chemiker unter ihren Vertheidigern zählt (z. B. Mulder). B) Nach der zweiten, mit besonderem Nachdruck von Liebig geltend gemachten Ansicht, kann diese unmittelbare Verwendung der Humuskörper zur Pflanzenernährung aus verschiedenen Gründen nicht angenommen werden; dagegen nützen sie nach Liebig dem Boden theils durch ihre physikalischen Eigenschaften, theils durch ihre grosse Fähigkeit Ammoniak aus der Luft zu verdichten, und endlich noch dadurch, dass sie bei ihrer völligen Verwesung eine reichliche im Boden vorfindliche Kohlensäurequelle abgeben. Der Streit über diese, für den Ackerbau höchst wichtige Frage, ist noch nicht geschlichtet, vielleicht liegt die Wahrheit in der Mitte zwischen beiden Theorien. — Die Wirkungen der Humusmaterien auf den Thierorganismus scheinen beinahe Null zu seyn; nach Einigen sollen mehrere Humuskörper schwach adstringirend wirken.

Mulder, welcher die allgemein vorkommenden Materien dieser Familie einer umfassenden Untersuchung unterwarf, kam zu folgenden Ergebnissen: Es existiren sieben bestimmte Humuskörper, die nach ihren Löslichkeitsverhältnissen in drei Gruppen zerfallen: α. für sich in Wasser löslich sind die Quellsäure, die Quellsatzsäure, und zum Theil die Ulminsäure. β. in Wasser unlöslich, aber in ihren Alkalisalzen darin löslich sind die Huminsäure und die Geïnsäure. γ. in Wasser wie in Alkali unlösliche Körper sind das Humin und das Ulmin.

1. Quellsäure, *acidum crenicum* $C^{24}H^{12}O^{16} + 3HO$ $(+ NH^4O)$.

2. Quellsatzsäure, *acidum apocrenicum* $C^{48}H^{12}O^{24} + 4HO$.

Beide Säuren finden sich in Quellen (daher ihre Namen, von κρηνη, Quelle), treten aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze, im Ocker auf. Die Quellsatzsäure entsteht aus der Quellsäure durch Oxydation; sie wird aber auch aus anderen Humuskörpern durch Salpetersäure, ja nach Berzelius durch letztere Säure selbst aus Roheisen, Kohle u. A. erzeugt. Die Huminsalpetersäure welche aus Kohlenhydraten oder Proteïnkörpern, sowie die Phloretinsalpetersäure, die aus Phloridzin erhalten wird, sind quellsatzsaures Ammoniak.

Da die beiden sogenannten quellartigen Säuren gewöhnlich neben einander vorkommen, muss ihre Darstellung hauptsächlich auf ihre Trennung abzielen. Am besten gewinnt man sie aus Eisenockern und Sumpferzen, indem man diese sehr fein pulvert und längere Zeit mit Kalilauge kocht. Die klare Lauge wird dann mit Essigsäure

versetzt, und hierauf so lange essigsaures Kupferoxyd zugemischt, als ein brauner Niederschlag entsteht (ist derselbe grünlich, so muss etwas mehr Essigsäure zugefügt werden). Er besteht aus quellsatzsaurem Kupferoxyd; in der Lösung, die man abfiltrirt, ist Quellsäure, welche nach Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak, durch frisch zugesetztes essigsaures Kupferoxyd, als weissgrünes Kupfersalz gefällt werden kann. Beide so getrennte Kupfersalze werden durch Schwefelwasserstoff zerlegt, um die Säuren rein zu erhalten. Uebrigens enthalten sie jetzt immer noch Ammoniak, dessen völlige Abscheidung daraus äusserst schwierig, fast unmöglich erscheint.

Die reinste, bisher dargestellte Quellsäure ist hell braungelb, von saurem etwas zusammenziehendem Geschmack, der aber in ihrer wässerigen Lösung beinahe ganz verschwindet. Durch trockene Destillation gibt sie, neben etwas Ammoniak, Essigsäure und brenzliches Oel. Alle ihre Salze sind ammoniakhaltig (Mulder), welche Thatsache für die Pflanzenernährung von Wichtigkeit ist; Berzelius betrachtet sie daher als eine mit Ammoniak gepaarte Säure. Ihre Salze führen ausser 1 Atom Ammoniak immer noch 3 Atom Basis, z. B.

Quellsaures Kali kann seyn: 1 Quellsäure + 1 Ammoniak + 1 KO + 2 HO
„ „ „ + 2 KO + 1 HO
„ „ „ + 3 KO

Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, ihre Salze mit anderen Oxyden grösstentheils unlöslich.

Die Quellsatzsäure (auch Nitrohuminsäure, Nitrophloretinsäure) ist dunkelgefärbt und löst sich im Wasser mit brauner Farbe. Ihre Lösung färbt Lackmus roth, schmeckt aber zusammenziehend. Auch ihre Salze enthalten sämmtlich Ammoniak, und daneben 4 At. Basis; sie wird desshalb eine fünfbasische Säure genannt. Ihre meisten Salze sind schwarz. Sie entsteht aus Quellsäure durch Oxydationsmittel, ist aber nicht sauerstoffreicher, sondern sauerstoffärmer, zugleich aber viel H-ärmer:

2 Atome Quellsäure + 4 O = $C^{48}H^{24}O^{36}$ =

1 At. Quellsatzsäure und 12 At. Wasser = $C^{48}H^{12}O^{24}$ und $H^{12}O^{12}$.

Die noch in reinem Wasser lösliche Ulminsäure vermittelt den Uebergang zwischen den quellartigen und den im engeren Sinne Humussäuren genannten Stoffen, die jetzt folgen sollen.

3. Ulminsäure [1]) $C^{40}H^{14}O^{12}$.
4. Huminsäure $C^{40}H^{12}O^{12}$.
5. Geinsäure [2]) $C^{40}H^{12}O^{14}$.

Diese drei Säuren sind alle dunkel gefärbt und kommen ebenfalls gewöhnlich mit Ammoniak gepaart in der schwarzen Gartenerde vor. Aus dieser erhält man z. B. die Huminsäure, indem man die Erde mit Wasser von löslichen Bestandtheilen (so auch von der Ulminsäure) befreit, den Rückstand mit Soda kocht, das Filtrat mit Schwefelsäure fällt, die entstandene Gallerte mit Wasser auswascht und dann eintrocknet. Hierauf wird ihr durch kochenden Weingeist quellartige

---

[1]) Der Name kommt von Ulmus her, weil in dem Moder von Ulmen zuerst eine derartige Materie gefunden wurde.

[2]) Von γη, Erde.

Materie entzogen. — Durch Kochen von 8 Theilen Zucker mit 2 Theilen starker Salzsäure und 20 Theilen Wasser erhält man ein Gemisch von Ulmin- und Huminsäure. Auch im Russ findet sich huminsaures Ammoniak.

Die Ulminsäure (wie das nachher zu erwähnende Ulmin) ist braun, besonders in ihren Lösungen und Metallniederschlägen; durch verdünnte Säuren wird sie in Huminsäure, und das Ulmin in Humin übergeführt. Die Huminsäure, wie das Humin, ist schwarz, besonders in ihren Lösungen und Metalloxydverbindungen; beide letztgenannte Stoffe werden durch verdünnte Säuren nicht verändert. — Ulminsäure und Geinsäure werden durch starke Schwefelsäure geschwärzt, die Huminsäure ist schon an sich schwarz, und wird durch jene Mineralsäure nicht verändert. Die Geinsäure unterscheidet sich von der Ulmin- und Huminsäure hauptsächlich dadurch, dass diese beiden Materien mit stark erwärmter Salpetersäure ein schön hellrothes Pulver geben, welches sich allmählig in der Säure löst; die Geinsäure dagegen wird davon anfangs blassroth, und löst sich nachher unter Bräunung. Die wässerige Lösung der Geinsäure wird durch Kleesäurelösung nicht verändert, während Ulmin- und Huminsäure damit braune Flocken geben (Mulder).

6. Ulmin $C^{40}H^{16}O^{14}$.
7. Humin $C^{40}H^{15}O^{15}$.

Beide stellen die indifferenten Humuskörper dar, sind in Wasser, Weingeist und in Alkalien unlöslich, braun oder schwarz, und werden durch Wasser und wässeriges Alkali von den sauren Humuskörpern geschieden. Durch Behandlung mit sehr starken Säuren oder Alkalien werden sie verändert; durch die Alkalien geben sie bei längerer Einwirkung in der Wärme lösliche humussaure Salze (im engeren Sinne); durch Salpetersäure wird aus ihnen Kleesäure, Ameisensäure und quellsatzsaures Ammoniak (daher Nitrohuminsäure) erzeugt. Mit Chlor entsteht neben Klee- und Ameisensäure die Chlorhuminsäure. — Sie finden sich theils fertig gebildet in der Dammerde, in dem Moder der Bäume, in den Torfmooren und Braunkohlen; theils werden sie aus anderen Stoffen künstlich bereitet, z. B. aus Sägespänen mit Kalihydrat, aus Zucker u. A. Merkwürdigerweise hat das Humin selbst die Zusammensetzung eines Kohlenhydrats.

Sehr viele, mehr in beschränktem Kreise vorkommende, humusartige Zersetzungsprodukte sind noch zu wenig erforscht, als dass sich ihre Beziehung zu den vorerwähnten besser studirten Humuskörpern sicher bezeichnen liesse. Vielleicht gehört der Absatz der Extractivstoffe bald zu den indifferenten, bald zu den sauren Humuskörpern. Die Gallhuminsäure (Berzelius), die früher Melangallussäure hiess, wird sowohl aus Gallusgerbstoff als Gallussäure durch Erhitzen auf 250° gewonnen, wobei sie in der Form einer kohlschwarzen glänzenden Substanz zurückbleibt; sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, dagegen mit schwarzer Farbe in Alkalien löslich; also am ähnlichsten der Huminsäure. Ihre Zusammensetzung (nach Pélouze) ist: $C^{12}H^{3}O^{3}$.

Wird Traubenzucker mit alkalischen Erden oder Rohrzucker mit schwachen Säuren längere Zeit (Monate lang) an der Luft stehen gelassen oder aber bis 100° erwärmt, so bildet sich die Glucinsäure, eine nicht krystallisirbare, feste, nicht

flüchtige Säure, die an der Luft zerfliesst. Sie besteht aus $C^8H^5O^5$ und gehört noch nicht zu den Humuskörpern. Dagegen geht ihre wässerige Lösung bei längerem Stehen an der Luft, unter Braunfärbung, in die Apoglucinsäure über, die braun, schwach sauer und in Wasser löslich ist; auch ihre Salze sind meist braun und löslich. Durch Schwefelsäure wird sie zu Huminsäure; sie selbst aber nähert sich am meisten der Quellsatzsäure. Mulder gibt ihr die Formel $C^{18}H^9O^8 + 2HO$.

Die spiroylige Säure (siehe die ätherischen Oele) verändert sich in ihren wässerigen Alkalisalzen an der Luft ausserordentlich schnell und geht in einen schwarzen Humuskörper über, den Piria Melansäure, Berzelius Spirhuminsäure nannte und der aus $C^{10}H^5O^5$ besteht; in Wasser ist er unlöslich, dagegen löslich in Alkalien.

Das Phlobaphen (von φλοιος, Rinde, und βαφη, Färbung) soll der braune Farbstoff verschiedener Rinden seyn, so der Eschen, Fichten, China u. A. Man erhält es durch Befreien der Rinde von Wachs (mit Aether), dann Ausziehen mit heissem Alkohol und Versetzen des Auszugs mit Wasser. Es fällt dadurch ein rothbraunes, nur in Alkalien lösliches Pulver nieder, das offenbar auch zu den Humussubstanzen gehört. Ebensowohl das von Döpping und mir in der Rhabarber gefundene Aporetin, vielleicht ein Verwandlungsprodukt ihres Rothharzes. — Die Azulmsäure (s. Paracyan) ist vielleicht eine N-haltige Humusmaterie (?).

Anhang: Die Ackererde, der Humusboden und die Düngerlehre.

Es wurden schon im Eingange zu der vorliegenden Familie die zwei umfassenden Vernichtungsprocesse angedeutet, durch welche die Natur, ganz im Grossen, allmählig die complicirten Verbindungen wieder in einfachere zurückführen bestrebt ist, damit aus dem einfacher gewordenen Material wieder zusammengesetzteres erzeugt werden könne und so gerade das Leben in der gesammten Natur, wie in ihren einzelnen Theilen, stets erhalten werde, indem die Zerstörung des Einen die Bedingung zur Entstehung und Erhaltung von Anderem wird. Die beiden genannten Vereinfachungsvorgänge complicirter Stoffe, die Verwitterung der zusammengesetzten Gesteinsarten und die Humusbildung aus den Pflanzen- und Thierstoffen, sie gehen auf den bewohnten Erdtheilen stets Hand in Hand und befördern einander wechselsweise. Das Haupterzeugniss ihrer gemeinsamen Thätigkeit ist die Erschaffung der Ackererde, die eben daher ein Gemenge von mancherlei Materialien seyn muss. Aus dieser Ackererde sollen die Pflanzen und mittelbar die Thiere fast alle ihre Bestandtheile entnehmen können; sie muss auch desshalb alle diejenigen Elementarstoffe enthalten, die zur Existenz der Gewächse und der Thiere wesentlich gehören.

Natürlich sind nun aber die Bodenarten unter einander sehr verschieden, je nach der Art und Menge der Gesteinsmassen, sowie der organischen Stoffe, deren gleichzeitiges Zersetzungsprodukt sie darstellen; besonders auffallend ist die Verschiedenheit gerade da, wo die Verwitterungseinflüsse am mächtigsten sich geltend machen, nämlich in der obersten Schichte des Bodens, in der Ackerkrume. Eine grosse Zahl physikalischer und klimatischer Einflüsse, zusammen mit der

chemischen Beschaffenheit dieser Ackerkrume, mit der Beschaffenheit des Untergrundes (d. h. der Bodenschichte, welche unmittelbar unter der Krume liegt), und mit den speciellen Bedürfnissen der verschiedenen Pflanzenarten, bedingen nun die Fruchtbarkeit oder Unfruchtbarkeit des Bodens für diese oder jene oder alle Kulturpflanzen.

Vom bedeutendsten Einflusse sind für die Zwecke der Landwirthschaft und Pflanzenphysiologie die Art der Vertheilung der Bodenbestandtheile und ihre Verbindung zu mineralischen Gemengtheilen, der Grad der Aufschliessung und Verwitterung der an der Erzeugung der Bodenart betheiligten Gesteine und die dadurch bedingten Löslichkeitsverhältnisse der wichtigsten Bodenbestandtheile. Die Schwierigkeiten der Bodenanalysen liegen hauptsächlich in der Art und Weise, wie man eine mittlere, durchschnittliche Probe eines Stücks Feld zur Analyse auswählen soll, und diese Schwierigkeit allein ist so bedeutend, dass allen bisherigen Analysen der Bodenarten nur ein sehr bedingter Werth zugestanden werden kann. Um zu zeigen, wie sehr die Analysen derselben Bodenart gerade wegen der angedeuteten Schwierigkeit der gleichförmigen Auswahl, selbst bei Verfolgung desselben analytischen Gangs variiren, wollen wir in der Note [1]) nur zwei Analysen des Bodens von Eldena angeben, um so mehr als damit auch ein ungefähres Bild der Zusammensetzung eines fruchtbaren Bodens überhaupt geliefert wird.

Die detaillirte Betrachtung aller dieser Verhältnisse gehört in die Agricultur-

---

[1]) Der Boden wie Eldena enthält in 100 Theilen nach

		Varrentrapp	Weidenbusch
organische Substanz	Kohlenstoff	1,00	0,53
	Stickstoff	0,12	0,11
	Wasserstoff	0,24	1,25 (Wasserstoff und Sauerstoff)
	Sauerstoff	0	
	Chlor	0,01	0,20
in verdünnter Salzsäure lösliche Substanzen	Kohlensäure	0,10	0,40
	Schwefelsäure	0	0,08
	Phosphorsäure	0,17	0,06
	Kieselerde	0	0,85
	Eisenoxyd	0,93	0,16
	Manganoxyd	0	0,94
	Thonerde	0,57	2,78
	Kalk	0,12	0,39
	Magnesia	0	0,17
	Kali	0,13	0,38
	Natron	0,05	0,27
in verdünnter Salzsäure unlöslich	Kieselerde	87,29	86,25
	Eisenoxyd	1,15	1,78
	Thonerde	3,92	3,39
	Kalk	0,63	0
	Magnesia	0,28	0
	Kali	0,93	0,55
	Natron	0,33	0,40.

chemie (oder Agronomie); hier aber sollen nur einige Bemerkungen über die von den Landwirthen „Humusboden" genannte Bodenart beigefügt werden.

Der Humusboden enthält neben den gewöhnlichen unorganischen Bodenbestandtheilen die oben angeführten Humuskörper, die, soweit sie nicht indifferent sind, darin an Ammoniak und andere Basen gebunden auftreten, von allen Bodenarten am reichlichsten, und sieht daher gewöhnlich dunkelbraun bis beinahe schwarz aus. Zuweilen ist sein Gehalt an Humusmaterien so beträchtlich, dass er bis zu 20 oder 30% beträgt (Sprengel). Durch Wasserauslaugung verliert er gerade seine wichtigsten Bestandtheile, nämlich die Salze der Alkalien. Je mehr die Menge des Humus in solchem Boden im Verhältnisse steht zu den unorganischen, für das Pflanzenwachsthum unentbehrlichsten Salzen und Basen, also namentlich Alkalien und Kalk, um so fruchtbarer ist derselbe, namentlich wenn gleichzeitig die geeigneten physikalischen Zustände (so gehöriger Feuchtigkeitsgrad, mittlerer Grad der Lockerung u. A.) vorhanden sind. Humusböden, denen es an den nöthigen Mineralbestandtheilen gebricht, sind unfruchtbar, sie können aber wesentlich verbessert werden durch Düngung mit Asche, Kalk und ähnlichen Materialien. Die humosen Böden sind meist sehr feucht, namentlich wenn der Untergrund die Feuchtigkeit schwer durchsickern lässt, daher auch Pflanzen in ihnen bei kalten Nächten leicht zu Grunde gehen. Wegen ihrer Lockerheit sind sie gewöhnlich leicht zu bearbeiten. Man darf sie nicht stark mit organischen Stoffen düngen; dagegen nützt ihnen eine Zufuhr von Sand, Mergel, Asche, Lehm häufig in bedeutendem Grade. Man unterscheidet den milden Humusboden, in welchem die Menge von nothwendigen Mineralbestandtheilen zu den Humussubstanzen in gehörigem Verhältniss steht und die mechanische Beschaffenheit des Bodens sowie die Natur der Humusmaterien für den Landbau am zuträglichsten ist; — dann den kohlig-harzigen oder Haideboden, der durch Verwesung von vielem Haidekraut entstanden und oft ganz schwarz ist, aber ohne mineralische Düngung oder Brennen nicht zum Bau von Kulturpflanzen sich eignet; — und endlich den Moor- oder Torfboden, auch sauren Humusboden, welcher hauptsächlich Binsen, Riedgräser und Moose erzeugt, übrigens nicht durch freie Säure das Gedeihen der Kulturpflanzen hindert, sondern entweder durch übergrosse Feuchtigkeit, oder durch Mangel an den nöthigen Mineralbestandtheilen; durch beide Umstände wird der Verwesung der Pflanzenreste Widerstand geleistet oder eine ungünstige Form ertheilt; zugleich entbehren dabei die Kulturpflanzen zu ihrem Gedeihen hochwichtiger unorganischer Nahrungsmittel.

Von besonderem Interesse ist wegen seiner Ausdehnung, Fruchtbarkeit und Zusammensetzung der humusreiche Boden, welcher sich über den südlichen und südwestlichen Theil des europäischen Russlands unter dem Namen Schwarzerde (Tscherno-sem) erstreckt. Er ist daselbst in solcher Gleichförmigkeit und Mächtigkeit verbreitet, dass er nicht als eine specielle Localbildung, sondern vielmehr als eine durch allgemeine Einflüsse entstandene jüngste Formation der Erdoberfläche angesehen werden muss (E. Schmidt); er bildet die Grundlage des russischen Reichthums an Bodenerzeugnissen. Sein Humusgehalt betrug in 4 Proben zwischen 5 und 12%, sein N-gehalt 0,4—0,9%. An nützlichen Mineralbestandtheilen ist er nicht reicher als andere, weit weniger fruchtbare Bodenarten, wenigstens nach den bis jetzt vorliegenden Analysen. Ehrenberg fand in demselben neben häufigen Pflanzenresten vorherrschend geformte hohle

Pflanzenkieseltheile (Phytolitharien) und Süsswasserinfusorien (Polygaster) und glaubt, dass der Reichthum an diesen mikroskopischen Pflanzen- und Thiergebilden wesentlich zur ungemeinen Fruchtbarkeit dieses Bodens beitrage.

Die in Wasser löslichen Humuskörper und humussauren Salze können nach der Ansicht von vielen Landwirthen und verschiedenen Chemikern geradezu in die Pflanzen übergehen, werden aber alsbald dabei zersetzt (umgebildet), wesshalb sie in den lebenden Pflanzen selbst nicht mehr als solche nachzuweisen sind. Sie nützen so erstens dadurch, dass sie organischen Stoff zuführen, dann durch ihren steten Ammoniakgehalt und namentlich noch durch ihre Neigung mehrbasische Salze zu bilden, so dass sie als Vehikel für verschiedene Basen gleichzeitig dienen können. So würde in einem humussauren Salze, also in einer Form, der Pflanze die verschiedenartigste Nahrung zugeführt werden, nämlich C, H, N und unorganische Basen.

Liebig bestreitet diese Ansicht, indem er es bezweifelt, dass überhaupt je humusartige Materien von den Pflanzenwurzeln aufgesaugt und als Nahrung verwendet werden können. Die wichtigsten Beweisgründe von Liebig gegen die erstgenannte Humustheorie sammt den ihnen entgegengehaltenen Gegenbeweisen sind etwa folgende:

1. Die Aschenmenge der Pflanzen sey zu gering, als dass daraus, selbst bei der Voraussetzung, dass alle Basen ihrer Asche nur in der Form von humussauren Salzen in die Pflanzen eingeführt worden seyen, der Kohlenstoffgehalt der ganzen Pflanze sich ableiten liesse, indem dadurch höchstens $^1/_{20}$ desselben erklärt werden könne. Aber es wäre ja möglich, dass dieselben Basen, die als humussaure Salze in die Pflanzen gelangt wären, in diesen die Humussubstanz zur Umsetzung abgeben, dagegen sie selbst wieder unter irgend einer Form im absteigenden Saft zum Boden zurückkehren und so wiederholt Humus der Pflanze zuführen könnten. Obgleich nicht zu leugnen ist, dass die Pflanzen sehr viel Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Luft sich aneignen, könnte doch der durch die Wurzel zugeleitete Humus das kräftige Gedeihen der Pflanzen sehr fördern, wenn er auch nicht zu ihrer Existenz unentbehrlich ist.

2. Die Regenmenge, die innerhalb einer gewissen Zeit auf eine bestimmte Erdfläche falle, sey zu gering, um die so schwer löslichen humussauren Verbindungen in irgend gehöriger Menge in Lösung zu bringen, und sie können doch nur im gelösten Zustande in die Pflanze überhaupt gelangen. — Aber manche Humusmaterien sind, wie wir oben gesehen haben, für sich schon in Wasser löslich, andere wenigstens in verschiedenen Salzverbindungen.

3. Andere Gründe: es gebe keinen Urhumus; die ersten Pflanzen seyen ohne Humus kräftig gediehen, da ja letzterer eine untergegangene Pflanzengeneration zu seiner Entstehung voraussetzt. — Der Humus verliere durch Austrocknen und durch Gefrieren seine Löslichkeit. — Ein gedüngter und ungedüngter Boden könne jährlich ungefähr gleich viel Kohlenstoff durch seine Vegetation erzeugen, ja der ungedüngte Wiesen- und Waldboden werde trotz des Wegführens von Holz und Heu jährlich noch humusreicher. — Das Wasser unserer Quellen und Brunnen sey klar und farblos, enthalte also keine Humusmaterien; auch die Stalaktiten der Kalkhöhlen seyen ohne Humussubstanzen (?).

Man muss im gegenwärtigen Augenblicke entschieden zugeben, dass die

meisten Pflanzen ihren gesammten Kohlenstoffgehalt aus der Atmosphäre ziehen und ohne jede organische Nahrung sich entwickeln und wachsen können; dagegen spricht die landwirthschaftliche Erfahrung für den hohen Werth des Humus zum kräftigen Gedeihen der Kulturgewächse; ausserdem gibt es Pflanzen, die durchaus auf organische Nahrung angewiesen sind (die ächten Schmarotzerpflanzen): ferner leben alle Pflanzen in der allerersten Entwicklungszeit von organischer Nahrung; bei der raschen Entwicklung gewisser Pflanzentheile werden Stärkmehl und andere Ablagerungen in anderen Pflanzentheilen oft schnell aufgelöst und offenbar zur Ausbildung des neu sich entwickelnden Organs verwendet. Selbst lösliche Farbstoffe und Gifte werden von den Pflanzen aufgenommen, warum sollten es die humussauren Materien nicht werden, soweit sie gelöst sind? Dass man sie in der Pflanze nicht mehr erkennt, ist eben ein Beweis, dass sie (im Gegensatz zu den Farbstoffen) alsbald von den Pflanzenzellen zersetzt und verwendet werden. Endlich sind einige Versuche mit künstlichen Bodenarten vorhanden, nach welchen ein Humuszusatz sehr günstig sich erprobte (Mulder). Diess sind einige der wichtigsten Gründe für die alte Humustheorie, die in einer gewissen Beschränkung auch neuester Zeit wieder eine sehr vielfache Anerkennung gefunden hat.

Der Dünger.

Dünger heissen alle die Materialien, welche in der Landwirthschaft dem Boden zugesetzt werden, um dessen Fruchtbarkeit zu erhalten, zu steigern, wiederherzustellen. Solche Zusätze können den Kulturpflanzen nach drei Hauptrücksichten Nutzen bringen:

1. indem sie denselben diejenigen Nahrungsstoffe, welche zu ihrem vollen Gedeihen nöthig sind, und welche ein Boden aus irgend welchem Grunde nicht zu liefern vermag, in reichlicher Menge und zweckmässiger (zur Aufsaugung durch die Wurzel geeigneter und nicht zu concentrirter) Form direct zu führen.

2. Indem sie in Folge von mechanischer oder auch chemischer Action die Bodengemengtheile selbst umwandeln, deren Verwitterung erleichtern, die Aufschliessung und Löslichmachung der wichtigsten unter ihnen einleiten, und so indirect (aus den Bodenbestandtheilen selbst) neue Nahrungsquellen für die Pflanzen erschliessen.

3. Indem sie den Boden physikalisch umändern, seine Konsistenz, wasser-anziehende und -haltende Kraft etc. in gewünschter Weise modificiren.

Diese drei Richtungen, in welche die Theorie die wichtigsten aus dem Düngen zu ziehenden Vortheile zerlegen kann, treffen wir in der Wirklichkeit wohl nie vereinzelt, sondern in steter Verbindung sich geltend machen, wobei nur insofern allerdings wichtige Unterschiede bemerklich werden, als die eine oder andere dieser verschiedenen Seiten ihrer Thätigkeit mehr in den Vordergrund tritt.

Es unterliegt heut zu Tage, seitdem man sich von der ausserordentlichen Wichtigkeit der Mineralbestandtheile für das pflanzliche Leben allgemein überzeugt hat, keinem Zweifel mehr, dass dieselben Materien auch in der Düngerwirkung eine bedeutende Rolle spielen; ohnediess sind viele anerkannt wirksame Dünger durchaus unorganischer Natur. Dagegen besteht, wie schon oben angedeutet wurde, immer noch ein Auseinandergehen der Ansichten über die Wirkungs-

weise und Bedeutsamkeit der organischen Materien in den Düngstoffen. Während nämlich die Einen auch diese Stoffe als solche oder mehr noch in ihrer Umwandlung zu Humuskörpern als hochwichtige Pflanzennährstoffe proklamiren, lassen andere sie an sich nur physikalische Einflüsse auf den Boden ausüben, und erklären ihre unschätzbare Wirkung auf der Bodenertrag nur durch ihre letzte Umwandlung und Vernichtung, in so fern ihr N zu Ammoniak, ihr C zu CO^2 wird, und die den Pflanzen- und Thiertheilen nie fehlenden Mineralbestandtheile eben damit den Pflanzen zu gut kommen. So viel steht jedenfalls sicher, dass diejenigen organischen Abfälle, welche die Erfahrung als die ausgezeichnetsten Dünger anerkennt, ausgezeichnet sind durch einen hohen N-gehalt, sowie durch einen damit ziemlich parallel gehenden Reichthum an den werthvollsten unorganischen Pflanzenstoffen (Phosphorsäure, Alkalien u. s. w.).

Obenan unter den Düngerarten stehen nach tausendjähriger Erfahrung die flüssigen und festen Excremente des Menschen und der Thiere (hierher auch der Guano, von dem später die Rede seyn wird); an sie schliesst sich naturgemäss die ganze Reihe thierischer Abfälle (wie Knochen s. S. 129, Blut, Häute, Fleisch gefallener Thiere etc.) an, so weit dieselben keine sonstige vortheilhaftere Verwendung zulassen. Die Excremente enthalten die Mineralbestandtheile (Asche) der Nahrung, und was im Endresultat auf dasselbe hinauskommt, der thierischen Gewebe und Flüssigkeiten; daneben sind ihnen leicht entmischbare oder halbzersetzte organische Materien beigemengt, welche namentlich als reichliche Ammoniakquellen von hoher Bedeutung für die kräftige Pflanzenernährung sind. In den Fäkalmaterien finden sich mehr die unlöslichen, in dem Harn die löslichen Aschenbestandtheile des Organismus oder seiner Alimente aufgehäuft; im Allgemeinen ist desshalb, und wegen seines ungleich höheren N-gehaltes, der Harn ein ungleich schätzbareres Düngungsmittel als die Fäkalsubstanzen.

Die Excremente eines Thieres gewähren derjenigen Pflanzenart die zweckmässigste Nahrung, welche eben dieses Thier ernährt hatte; von je mehreren Pflanzenspecies ein Thier lebt, um so mehreren werden seine Excrete die geeignetste Nahrungszufuhr darbieten können, indem auf diese Art der Kreislauf der Mineralstoffe (und des N) vom Boden durch die Pflanze in das Thier, und von diesem durch den Boden in die Pflanze sich materiell gesichert findet.

Wo es an thierischem Dünger fehlt oder derselbe sehr kostbar ist, kann er theilweise ersetzt werden durch die Anwendung von Pflanzenabfällen, welche ohnediess zum Sammeln und Aufbewahren der Excremente (als Streu etc.) schon durch die gewöhnlichste Praxis damit gemengt werden; dann durch die Gründüngung (Unterackern von grünen Pflanzenarten, z. B. Lupinen, Klee), durch reine Mineralstoffe (wie die schon den Römern bekannte Aschendüngung). Je mehr diese Surrogate des thierischen Düngers rücksichtlich ihrer Mineralstoffe und etwa noch ihres N-gehaltes (bei den Pflanzenabfällen) dem ersteren ähnlich zusammengesetzt sind, je reicher sie namentlich an Alkali und PO^5 sind, um so grösser ist im Allgemeinen ihre Wirkung und ihr Werth.

An einen eigentlichen Universaldünger ist nach dem Vorhergehenden nicht zu denken; am nächsten wird ihm offenbar derjenige thierische Dünger kommen, der aus den verschiedenartigsten thierischen Nahrungsmitteln seinen Ursprung genommen hat (also besonders die Excremente bei gemischter Nahrung).

Die neuen Vorschläge zur Darstellung künstlicher Düngerarten halten sich hauptsächlich an die Zusammensetzung der Asche derjenigen Pflanzenart, für welche sie gerade angewendet werden sollen. Ihre Ergebnisse sind bis jetzt nicht befriedigend, ihre Grundlage aber erscheint (mit den nöthigen Rücksichten auf die physikalischen und chemischen Bodenverhältnisse etc.) so rationell, dass mit dem Misslingen einiger Versuche diese ganz neu angeregte hochwichtige Sache nicht als abgemacht oder widerlegt angesehen werden darf.

Ohne uns weitläufiger in diese Auseinandersetzung einzulassen, wollen wir zum Beschlusse nur einige Bemerkungen beifügen über die Methoden zum Aufbewahren gewisser thierischer Düngerarten, um so mehr als dieselbe besonders in grossen Städten und bei dichter Bevölkerung die Landwirthschaft wie die öffentliche Gesundheitspflege gleich sehr interessiren.

Die grossen Massen von Excrementen und thierischen Abfällen aller Art, welche sich in grossen Städten ansammeln, wurden und sind noch jetzt zum Theil geradezu verloren gegeben, indem man sie z. B. in vorüberfliessende Ströme warf, oder gar an gewissen Orten sich ohne weitere Verwendung anhäufen liess, wodurch oft (wie z. B. bei ganz grossen Schindangern oder Kloaken) die Luft weithin verpestet wurde. Diesem Verschleudern der für den Ackerbau wichtigsten Materialien, und diesen gesundheits-schädlichen Infectionen ganzer Gegenden kann nun gleichzeitig und mit Vortheil abgeholfen werden durch Austrocknen der genannten Stoffe, durch ihre Vermischung mit Kohle, mit verkohlter Pflanzenerde *(noir animalisé)*, mit Gyps und ähnlichen Stoffen. Es werden dadurch trockene, leicht transportable, nicht mehr riechende Mischungen gewonnen, welche unter verschiedenen Namen (Poudrette, Urate etc.) in den Handel kommen und bei zweckmässiger Zubereitung die trefflichsten Düngmaterialien darstellen.

XIII. Familie: die Extractivstoffe.

Die Materien dieser Familie, die sowohl im Pflanzen- als Thierreich sehr verbreitet, ja vielleicht ganz allgemein vorkommen, sind von allen chemischen Körpern bis jetzt jeder genauen Forschung am wenigsten zugänglich gewesen. Bei der ausserordentlichen Schwierigkeit sie völlig rein und völlig unverändert darzustellen, darf es Niemand Wunder nehmen, dass sowohl ihre Zusammensetzung als ihre Beziehung zu anderen Substanzen noch so gut als gar nicht ermittelt ist und daher noch eine vollständige Unsicherheit sowohl über den Begriff als die Stellung dieser Familie herrschen muss. Am nächsten stehen sie vielleicht noch den humusartigen Stoffen, wenigstens gehen sie äusserst leicht in analoge Körper über. Je mehr man die von älteren Chemikern beschriebenen Extractivstoffe erforscht, um so allgemeiner zeigt sich, dass dieselben Gemenge von oft sehr mannigfaltigen Stoffen darstellen, so dass es fast unmöglich wird zu bestimmen, ob es verschiedene oder nur Einen allgemeinen Extractivstoff gibt. Da man herkömmlich verschiedene derartige Materien unterscheidet, so wird es hier auch geschehen, ohne dass damit dieser Ansicht irgend ein Vorzug eingeräumt werden soll.

Die Extractivstoffe finden sich in den pflanzlichen und thierischen Säften als farblose Materien in wässeriger Lösung; offenbar sind sie durch den

Stoffwechsel der Organismen erzeugt, ihre Rolle in denselben ist aber noch völlig unbekannt. Sie sind äusserst leicht veränderliche Substanzen, welche schon beim Abdampfen ihrer Lösung an der Luft sich gelb bis braun färben, wobei wie es scheint immer Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure ausgehaucht wird. Nicht selten verlieren sie bei dem Abdampfen wenigstens theilweise ihre Löslichkeit; die nachher beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibende Masse wird Extractabsatz, *Apothema*, oder oxydirter Extractivstoff genannt und ist offenbar ein Humuskörper. Sie sind alle nicht flüchtig, im unveränderten Zustand in Wasser und meist auch in Weingeist leicht löslich (daher ihr Name, Stoffe die sehr leicht durch die genannten Flüssigkeiten ausgezogen werden), nie krystallisirbar, beinahe oder ganz unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und in Oelen. Es ist nicht einmal entschieden, ob sie ternär, oder, wenigstens bei den Thieren, nicht auch quaternär (N-haltig) zusammengesetzt sind; denn es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, alle Beimengungen aus ihnen mit Sicherheit zu entfernen. Vielleicht sind sie ein und derselbe Stoff, der sehr viele Veränderungen untergehen kann; vielleicht rührt ihr oft sehr verschiedenes Verhalten zu Reagentien, z. B. zu den Salzen schwerer Metalloxyde, eben von solchen Umänderungen oder aber von fremden Beimischungen her.

Man hat einen süssen, bitteren, kratzenden, herben u. a. Extractivstoff unterschieden; aber es ist höchst wahrscheinlich, dass diese Geschmacksverschiedenheiten wieder nur von Beimengungen, z. B. von Zucker, Gerbstoff, Alkaloiden herrühren. Die meisten Untersuchungen über die Extractivstoffe (besonders der Thiere) sind von Berzelius und Simon angestellt worden; sie waren aber alle bloss qualitativer Art und machten uns zwar mit vielen Reactionen, aber durchaus nur unvollständig mit der eigentlichen Natur dieser Substanzen bekannt. Durch die grosse Unkenntniss über dieselben ist eine der wesentlichsten Lücken in der Lehre von der Ernährung und dem Verbrauch im pflanzlichen wie thierischen Stoffwechsel gegeben.

Wir stehen ganz davon ab, hier eine Einzelbeschreibung der Extractivstoffe auch nur versuchen zu wollen und fügen dagegen einige Bemerkungen über die für den Arzt und Pharmaceuten so wichtigen officinellen Extracte bei.

Diese Extracte (in keiner Weise mit den Extractivstoffen zu verwechseln, obgleich diese immer auch in ersteren sich vorfinden, und durch ihre Umänderung eben die dunkele Farbe der ersteren hervorrufen) sind pharmaceutische Präparate, welche in concentrirter, aber möglichst unveränderter Form die wirksamen Bestandtheile gewisser Arzneipflanzen enthalten sollen. Ihre ganze Wirksamkeit hängt also von der zweckmässigen Bereitung und von der Art der Aufbewahrung ab.

Die Ausziehung der wirksamen Bestandtheile geschieht in den meisten Fällen mit Wasser, in anderen mit Alkohol, selten mit Aether; natürlich richtet sich die Wahl des Ausziehungsmittels nach den Löslichkeitsverhältnissen der wirksamen Pflanzenbestandtheile. Aus manchen saftreichen Pflanzen kann durch blosses Auspressen ein solcher Auszug gewonnen werden. Bei dem Auspressen, Ausziehen, Digeriren sind kupferne Gefässe zu vermeiden, da viele Pflanzensäfte saure Salze enthalten, oder oft an der Luft zur Säurebildung geneigt sind.

Der wässerige Auszug enthält natürlich immer auch Proteïnstoffe, die vor Allem durch Aufkochen geronnen und möglichst vollständig abgeschieden werden müssen, da sie sonst die Haltbarkeit des Extracts wesentlich beeinträchtigen.

Der Auszug wird nach diesem eingedunstet; nur bei sehr grossen Wassermengen darf die Verdunstung Anfangs auf freiem Feuer statt finden; bald aber muss sie (in allen Fällen) auf dem Wasserbad geschehen, um jedes Anbrennen der immer dicker und dunkler werdenden Masse zu verhüten. Sehr zweckmässig ist ein Abdampfen im luftverdünnten Raum. Der Grad der Trocknung ist bei den verschiedenen Extracten ein verschiedener. Die Aufbewahrung geschieht in Steinzeug oder Porcellan.

Ein neuerer Vorschlag zur Gewinnung sehr wirksamer Extracte aus narkotischen Pflanzen ist folgender: die zerkleinerten Pflanzentheile werden mit Wasser macerirt und ausgepresst; der Auszug wird vorsichtig aufgekocht, durch Leinwand filtrirt, und das Filtrat im Wasserbad zur Syrupsdicke abgedampft; aus dieser Masse werden dann mit Weingeist die arzneilich wichtigen Stoffen aufgelöst, und durch dessen Verdunsten in grösster Wirksamkeit gewonnen. So wird aus *Digitalis*, *Belladonna*, *Conium*, *Aconitum* u. A. ein sehr kräftiges und haltbares Extract bereitet.

Ein gutes Extract muss den Geruch und Geschmack der Pflanze, aus welcher es gewonnen wurde, noch in möglichstem Grade darbieten; es darf nicht brenzlich oder faulig riechen oder schmecken; es soll sich in dem Lösungsmittel, durch welches es aus der Pflanze gewonnen wurde, wieder ganz oder wenigstens zum grössten Theile auflösen, und darf schliesslich keine metallischen Einmengungen enthalten. Von Interesse ist die Salpeterbildung, die in vielen Extracten bei längerer Aufbewahrung schon beobachtet wurde; wahrscheinlich entsteht hierbei in der Masse durch eine Art Fäulniss zuerst Ammoniak, welches ja überhaupt das Grundmaterial zu derartiger Erzeugung von Salpetersäure zu liefern scheint.

XIV. Familie: die Gerbstoffe und ihre unmittelbaren Zersetzungsprodukte.

Die Gerbstoffkörper (auch Tanninstoffe genannt) sind durchaus ternäre, aus C, H und O bestehende Substanzen, welche einen herben, adstringirenden Geschmack und keinen Geruch besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber unkrystallisirbar (Ausnahme: Moringerbsäure) sind. Sie verhalten sich alle in der Art schwacher Säuren, und liefern mit den meisten schweren Metalloxyden unlösliche und mannigfach gefärbte Verbindungen. Mit thierischer Haut, mit Leim und mit Proteïnstoffen gehen sie ebenfalls unlösliche Verbindungen ein, in welchen eben durch den Gerbstoff die grosse Neigung jener thierischen Materien zur Fäulniss völlig aufgehoben ist. Von ihrer Verbindung mit thierischer Haut (Gerberei) haben sie ihren Namen erhalten. — Auch die meisten Alkaloide werden von ihnen niedergeschlagen.

In Wasser, zum Theil auch in Aether und Alkohol, sind sie auflöslich. Durch Erhitzen können sie nicht unzersetzt verflüchtigt werden, sondern liefern dabei besondere Brenzsäuren. Ausserdem zerfallen sie durch Feuchtigkeit und Luft, besonders bei Mitwirkung von Fermenten, dann durch Säuren oder Alkalien in verschiedene einfachere Säuren, daher sie Berzelius sämmtlich für gepaarte Säuren erklärt. Für jede Art von Gerbstoff ist eine bestimmte, einfacher zusammengesetzte Säure charakteristisch.

Wahrscheinlich bilden sie eine sehr zahlreiche Familie, welche aber nur in wenigen ihrer Glieder genauer studirt ist. Die neuesten Forschungen haben wahrscheinlich gemacht, dass sie alle (oder wenigstens die bis jetzt genauer studirten) 14 At. C enthalten und vielleicht als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals anzusehen sind (Wagner). Uebrigens sind die Formeln

der Gerbstoffkörper, sowie der aus ihnen entstehenden Säuren noch nicht ganz sicher festgestellt, wie aus der Einzelbeschreibung mannigfach hervorgehen wird. Laurent nimmt unter ihnen mehrere Homologieen an.

Sie gehören ausschliesslich dem Pflanzenreich an und sind mit Sicherheit noch nicht aus anderen organischen Stoffen künstlich dargestellt worden (der sogenannte künstliche Gerbstoff trägt mit Unrecht seinen Namen). Auf die Thiere wirken sie durch ihre zusammenziehenden, trocknenden Eigenschaften, welche sie auf die Gewebe ausüben, und wodurch sie namentlich die Absonderungen beschränken oder unterdrücken. Innerlich gegeben gehen sie, wenigstens theilweise, unter der Form der ihnen entsprechenden einfacheren Säuren in den Harn über. — In den Pflanzen sind sie weit verbreitet, z. B. in den Rinden fast aller unserer Bäume, häufig auch in den Blättern, zuweilen in den Früchten und in den krankhaften Pflanzenauswüchsen; wahrscheinlich sind sie auf die Zellwand aufgelagert, und nach Einigen entstehen sie durch die beginnende Zersetzung der Cellulose; doch ist hierüber, wie namentlich auch über ihre pflanzenphysiologische Bedeutung, eine gründliche Aufklärung erst von der Zukunft zu erwarten. — Payen hat die Bemerkung gemacht, dass Gerbstofflösungen, mit denen man Pflanzen begiesst, in die Zellen der jüngsten Würzelchen eindringen, und mit deren Proteïn braun gefärbte Verbindungen eingehen können.

Früher theilte man alle Gerbstoffkörper je nach der Farbe ihrer Eisenoxydsalze in zwei grosse Gruppen: a) in solche, die Eisenoxydsalze schwarzblau fällen: dahin gehört der Gerbstoff in allen Theilen von *Quercus* (Blätter, Rinde, Früchte, Galläpfel), in den Rinden der Weiden, Kastanien, Buchen, Birken, Ahornbäume; in den Wurzeln der Rhabarber, des *Polygonum bistorta*, von *Geum*; in den Blättern der Bärentraube; in den Granatschaalen etc.; b) in die Eisen grün oder braungrün fällende: dazu sind die Gerbstoffarten aus Catechu, Kino, Ratanhia, vielen Chinarinden, Erlen, Tannen und Zimmt zu rechnen. Aber diese verschiedene Färbung des Eisenoxydniederschlags ist aus mehreren Ursachen zur Unterscheidung wenig tauglich; schon desshalb, weil zuweilen blau und grün fällende Gerbstoffe neben einander auftreten, und weil geringe Mengen von Säure, Alkali und andere Einflüsse diese Färbungen mannigfach modificiren können.

Einen viel besseren Anhaltspunkt zu der Bezeichnung der einzelnen Gerbstoffarten bieten die speciellen, aus ihnen hervorgehenden Säuren dar, welche zu den ursprünglichen Gerbstoffen vielleicht immer im Verhältniss der Polymerie stehen. Gerbstoffe, welche dieselbe Säure unter dem Einfluss von Gährung oder gewöhnlichen chemischen Agentien oder von Wärme liefern, dürfen als zusammengehörig betrachtet werden. Leider ist dieser wissenschaftliche Gesichtspunkt zu ihrer Abtheilung kaum in den letzten Jahren, besonders durch Stenhouse, bekannt worden, und jetzt daher in vollständiger Weise bei dieser Familie noch nicht in Anwendung zu bringen.

Die technische Verwendung der Gerbstoffe wird am Ende dieser Familie entwickelt werden; hier soll nur bemerkt werden, dass man sich häufig der Gerbsäuren bedient, um Proteïnkörper aus zur Gährung geneigten Flüssigkeiten (Zuckerlösungen, Weinen etc.) zu entfernen. Manche Gerbsäure oder deren Ableitungen stehen in der nächsten Beziehung zu den pflanzlichen Pigmenten, ja mehrere der letzteren könnten mit vollem Recht in die Familie der Gerbstoffe eingereiht werden. Einige scheinen in

gewissen Thierorganismen zu Pigmenten zu werden, so in manchen Insecten (s. Gelbholz und Cochenille).

1. Eichengerbstoff, Gallusgerbsäure, gewöhnliches Tannin.

Nach Mulder besteht dieser Gerbstoff aus $C^{28}H^8O^{16}+{}_2HO$, und ist polymer mit der Gallussäure. Von Anderen wird ihm die einfachere Formel $C^{18}H^8O^{12}$ (bei 100⁰ getrocknet) gegeben, woraus durch Basen 3 At. Wasser ausgetrieben werden könnten. Er findet sich in den Galläpfeln (s. später) und in allen Theilen von *Quercus infectoria,* im Sumach, *Rhus coriaria,* und nach Rochleder auch im grünen Thee. Dagegen enthalten unsere Eichen (z. B. *Quercus robur*) und die auf ihren Blättern entstehenden Galläpfel eine andere Gerbsäure, die *acidum quercitannicum* genannt worden ist.

Man gewinnt die Gallusgerbsäure am reinsten durch Ausziehen mit Aether in dem sogenannten Verdrängungs- (oder Deplacirungs-) Apparat (Pélouze). Dieser besteht aus einem gläsernen, langgezogenen Trichter, dessen Röhre in den Hals einer Flasche eingeschliffen ist. Der Trichter selbst ist an seiner oberen Oeffnung mit einem Kork verschliessbar; die Spitze seiner langen Röhre verstopft man locker mit Baumwolle, füllt dann den Trichter etwas mehr als zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver, übergiesst dieses mit wasserhaltigem Aether, und verschliesst es mit dem Stöpsel. Zuweilen wird dieser und auch der Trichter selbst aus der untenstehenden Flasche etwas gelüftet. Nach etwa 24 Stunden finden sich auf dem Boden der Flasche zwei Schichten, von denen die untere fast syrupdicke eine Auflösung von Gerbstoff in Aether und Wasser ist, während der stärkere Aether, der nur sehr wenig Gerbstoff gelöst enthält, obenauf schwimmt. Die untere Schichte wird an der Luft oder am besten unter der Luftpumpe verdunstet, und stellt dann eine glänzende, amorphe, poröse Masse dar, welche schwachgelblich ist und kaum 1 Procent fremder Stoffe enthält; durch nochmaliges Lösen in wasserhaltigem Aether kann sie vollständig gereinigt werden.

Die so erhaltene reine Gallusgerbsäure schmeckt rein zusammenziehend, färbt Lackmus stark roth, und wird an der Luft nicht feucht; sie löst sich leicht in Wasser, dagegen nicht wenn dasselbe viel Alkalisalz enthält. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls löslich, aber nicht in fetten oder ätherischen Oelen. Sie ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie bei sehr verschiedenartigen Einwirkungen zu Gallussäure wird. So verändert sich ihre wässerige Lösung schon beim blossen längeren Stehen an der Luft, indem sie durch ein Sediment von Gallussäure sich trübt. Durch Kochen mit Mineralsäuren (SO^3 oder ClH) wird sie schnell in letztere Säure übergeführt, dagegen durch NO^5 in Zuckersäure und Kleesäure verwandelt (grosse Analogie mit den Zuckerarten). Durch Kalilauge entsteht aus ihr beim Aussetzen an die Luft Rothgerbsäure, dagegen beim Erhitzen ebenfalls Gallussäure. Bei der trockenen Destillation (250⁰) liefert sie neben CO^2 und HO Brenzgallussäure, die sublimirt, und einen schwarzen Rückstand (Gallhuminsäure), dessen bei den Humuskörpern gedacht wurde. Durch Hefe oder auch andere proteïnhaltige Substanzen geht sie gleichfalls in Gallussäure über.

Ihre neutralen Salze mit Erden und schweren Metalloxyden sind unlöslich, die sauren zum Theil löslich. Die Lösungen ihrer Alkalisalze zersetzen sich bei längerem Stehen an der Luft. Eisenoxydsalze färbt sie wie die Gallussäure schwarz-

blau (Tinte), unterscheidet sich aber von letzterer wesentlich dadurch, dass sie den thierischen Leim fällt. Reine Eisenoxydulsalze werden durch Gallusgerbsäure nicht, bei sehr grosser Concentration aber weiss gefällt. Das sogenannte Tanninblei ist gerbsaures Bleioxyd, und wird dadurch bereitet, dass man eine Eichenrinde-Abkochung mit essigsaurem Bleioxyd fällt; es ist durch Autenrieth als treffliches äusserliches Mittel gegen das Aufliegen in langwierigen Krankheiten empfohlen und von vielen Aerzten erprobt worden.

Mit Leim gibt sie drei unverwesliche Verbindungen:

1 At. Leim auf 1 Gerbstoff
2 „ „ „ 1 „
3 „ „ „ 2 „ (Mulder).

Mit mehreren stärkeren Säuren liefert sie gepaarte Säuren, die in Wasser löslich sind, aber durch einen Ueberschuss von Mineralsäure gefällt werden. Nach Berzelius ist die Gallusgerbsäure selbst schon eine gepaarte Säure, und die eben genannten Verbindungen wären dann ein Beispiel von doppelter Paarung, von der man sonst nur wenige Beispiele kennt.

Die Rothgerbsäure (auch Tannoxylsäure), die aus Gallusgerbsäure durch Oxydation vermittelst wässerigen Kalis und der Luft erzeugt wird, ist roth und bildet rothe Salze, z. B. mit Bleioxyd. Sie hat die Formel $C^{15}H^{5}O^{11}$ (Büchner). Die Gelbgerbsäure findet sich in den mit Aether ausgezogenen rückständigen Galläpfeln, aus welchen sie durch wässerigen Alkohol neben Ellagsäure gewonnen werden kann. Sie löst sich in Kali, und wird daraus durch ClH in gelben Flocken niedergeschlagen. Näheres ist nichts von ihr bekannt.

2. Die Catechugerbsäure $C^{18}H^{9}O^{8}$ ($C^{14}H^{6}O^{5}$?).

Ist der Hauptbestandtheil des Catechu, d. h. eines aus ostindischen Mimosa-Arten oder auch aus Arecapalmen bereiteten Extractes, das in schwarzbraunen Stücken in Handel gebracht wird. Man gewinnt die Säure daraus ebenfalls mit Aether im Verdrängungsapparate, wobei übrigens hier nur Eine Schichte in der untenstehenden Flasche sich ansammelt. Sie schmeckt wie Eichengerbsäure; gibt aber immer mit Eisenoxydsalzen eine braungrüne Fällung, und bei der trockenen Destillation die Brenzcatechusäure, die ebenfalls Eisenoxyd grün niederschlägt. Unter den vielerlei Einflüssen, durch welche die Gallusgerbsäure zu Gallussäure sich umändert, wird die Catechugerbsäure zu der Catechinsäure. Ihr Verhalten zu Salzbasen ist sonst ganz analog dem des Eichengerbstoffs.

3. Kinogerbstoff.

Findet sich in dem Kino, einem theils in Westindien aus *Coccoloba uvifera,* theils in Afrika und Ostindien aus Pterocarpusarten bereiteten Extracte, neben Gummi und anderen Unreinigkeiten. Gutes Kino enthält bis zu 75% dieser Gerbsäure. Sie ist in Aether kaum löslich, wird von Brechweinstein nicht gefällt, und bildet mit Säuren schwerlösliche Verbindungen. Das Färbende im Kino (Kinoroth) scheint ebenfalls von einer Säure herzurühren, die sich aus seinem Gerbstoff an der Luft erzeugt. Uebrigens ist sie noch nicht genau erforscht.

4. Chinagerbstoff.

Fast alle Chinarinden enthalten eine eigene Gerbsäure, die zum Theil mit ihren Alkaloiden verbunden zu seyn scheint, und in den verschiedenen Sorten in

sehr verschiedener Quantität sich vorfindet. Man erhält dieselbe, wenn man die Rinde mit angesäuertem Wasser auszieht, und den Auszug mit überschüssiger Bittererde kocht; hierdurch werden die organischen Basen sammt der Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag wird nachher in Essigsäure gelöst, mit Bleiessig gefällt, und das gerbsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. — Sie stellt eine harte, gelbe, an der Luft nicht veränderliche Masse dar, schmeckt rein herb (durchaus nicht bitter), und ist in Alkohol und Aether löslich. Gewöhnlich fällt sie Eisenoxydsalze graugrün, bietet aber sonst viele Aehnlichkeiten mit der Gallusgerbsäure dar. Die Substanz, die bei ihr etwa der Gallus- oder Catechinsäure entspricht, scheint das Chinaroth zu seyn, wenn nicht daneben eine ächte Säure noch übersehen worden ist. Ihre wässerige Lösung wird nämlich an der Luft rothbraun, und nach dem Abdampfen löst sich das hiebei gebildete Chinaroth nicht wieder auf. In manchen Chinarinden scheint das Veränderungsprodukt neben der ursprünglichen Gerbsäure schon fertig gebildet, so in der *China rubra*. Uebrigens ist ihre Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

5. Kaffeegerbsäure $C^{14}H^{8}O^{7}$ (Chlorogensäure [1])

Dieser Gerbstoff, der sich auch im Paraguaythee (*Ilex paraguayensis*) und in der Wurzel von *Chiococca racemosa* findet, ist aus den ungerösteten Kaffeebohnen durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff zu gewinnen. Er ist in den äusseren Verhältnissen der Gallusgerbsäure ähnlich, schmeckt säuerlich herb, und wird in seiner wässerigen Lösung an der Luft grün, indem er durch Aufnahme von 2 At. O in die Kaffeesäure übergeht. Es ist eine zweibasische Säure und hat grosse Neigung sich zu oxydiren, daher er edle Metalloxyde reduzirt. Im Kaffee findet er sich als Doppelsalz, nämlich an Kali und Caffein (s. später) gebunden. Aus diesem Salz will Payen die Gerbsäure krystallinisch abgeschieden haben, was Rochleder nicht gelang. Letzterer hält die Kaffeegerbsäure für eine gepaarte Säure.

6. Quercitrongerbstoff.

In der Rinde von *Quercus tinctoria* ist eine Gerbsäure vorhanden, die ein gelbes Pigment (das sogenannte Quercitrin) begleitet; letzteres verhält sich zu jenem Gerbstoff wahrscheinlich wie Gallussäure zu Gallusgerbsäure etc. Jener Gerbstoff ist dem Färben mit dieser Rinde hinderlich, aber er ist noch nicht näher untersucht. Das Quercitrin (von *quercus*, Eiche, und *citrinus*, gelb) krystallisirt in gelben Blättchen, schmeckt bitterlich, ist eine schwache Säure, und sublimirbar; es besteht aus $C^{16}H^{8}O^{9}$ (Boley), und gehört zu den häufigst angewandten gelben Farbstoffen.

7. Moringerbsäure und Morin.

Das bekannte Färbematerial, Gelbholz *(Morus tinctoria)* enthält zwei gelbe Pigmente, das Morin und die Moringerbsäure; das Morin ist darin als Kalkverbindung enthalten. Beide Körper sind einander isomer (oder polymer?) nach der Formel $C^{14}H^{6}O^{8}$ (oder $C^{18}H^{8}O^{10}$?), und sind auch der später zu beschreibenden Boheasäure gleich zusammengesetzt. Das Morin verhält sich als schwache Säure; die Moringerbsäure verbindet sich mit 3 At. Basis und stellt das erste Beispiel einer krystallisirbaren Gerbsäure dar.

---

[1]) Von χλωρος, grün, und γενναω, erzeugen.

Die Moringerbsäure findet sich neben Morinkalk im Gelbholz, besonders reichlich in der Mitte der Blöcke in rothgelben Ablagerungen, welche sich in siedendem Wasser fast völlig lösen. Durch Umkrystallisiren kann sie als ein hellgelbes krystallinisches Pulver erhalten werden, das süsslich zusammenziehend schmeckt und mit gelber Farbe in siedendem Wasser oder Alkohol löslich ist. Durch thierische Haut wird sie vollständig ausgefällt, mit Eisenoxyduloxydsalz gibt sie einen grünschwarzen Niederschlag. Bei 250° verwandelt sie sich in eine braunschwarze Substanz, bei 300° liefert sie neben CO^2 und brenzlichem Oel die Pyromoringerbsäure. Sehr eigenthümlich ist, dass das moringerbsaure Bleioxyd in Wasser löslich ist. Durch Brechweinstein wird sie theilweise ausgefällt, dagegen nicht durch Säuren aus ihrer wässrigen Lösung.

Das Morin erhält man durch wiederholtes Auskochen von Gelbholz und Filtration der heissen Decocte, welche bei gehöriger Concentration und ruhigem Stehen eine gelbe Substanz absetzen. Diese hielt Chevreul für Morin, sie ist aber dessen Kalkverbindung; in der überstehenden Flüssigkeit ist die Moringerbsäure enthalten und kann daraus durch Abdampfen gewonnen werden. Der gereinigte Morinkalk ist ein schwefelgelbes krystallinisches Pulver; wird durch Kleesäure der Kalk daraus abgeschieden, so erhält man das Morin als rein weisses krystallinisches Pulver, das an der Luft sehr bald gelb wird. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig in siedendem, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösung wird an der Luft gelb durch Aufnahme von NH^3; durch viel Ammoniak wird es humusartig, schwarzbraun. Säuren lösen es farblos, Alkalien mit gelber Farbe. Wagner. (Vgl. über die Zersetzungsprodukte der Moringerbsäure das Gelbholz bei den Farbstoffen.)

Zersetzungsprodukte der Gerbsäuren.

Wir haben aus dem bisherigen ersehen, dass jeder Gerbsäureart eine besondere, zum Theil farbige Säure entspricht, die durch Oxydation, Gährung, Behandlung mit Säuren oder Alkalien, zuweilen auch durch den thierischen Lebensprocess daraus hervorgebracht werden kann. Wir wollen die wichtigsten dieser neugebildeten Säuren, die selbst oft wieder mehrfach zu anderen Säuren sich umsetzen können, hier näher durchgehen.

1. Gallussäure. $C^7H^2O^4 + HO$.

Sie ist das häufigste und wichtigste Zersetzungsprodukt der Eichengerbsäure, wie bei dieser gezeigt wurde. In den Galläpfeln kommt sie nicht fertig gebildet vor, sondern nur das Gährungsmaterial (gerade Eichengerbsäure), aus welchem sie durch ein in denselben Pflanzenauswüchsen enthaltenes Ferment unter Vermittlung von Wasser erhalten werden kann. Dagegen soll sie in der Frucht von Mangifera (zu 15%), dann in den Blüthen von Wohlverleih, in der Niesswurz, Herbstzeitlose und Strychnos schon gebildet auftreten. In der Rhabarber habe ich sie mit Döpping neben Gerbstoff nachgewiesen. — Scheele bereitete die Gallussäure durch Schimmelnlassen eines Galläpfeldekoktes an der Luft. Viel schneller erhält man sie, wenn diese Abkochung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag in einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser gelöst, und die Lösung einige Minuten gekocht wird, wo beim Erkalten eine braungefärbte Gallussäure anschiesst. Durch Auflösen in wässerigem Alkohol bleibt die braune Materie zurück.

Die reine Gallussäure krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, schmeckt herb säuerlich, und wird bei 212^0 zersetzt, indem sich Brenzgallussäure bildet. In kaltem Wasser und Aether ist sie schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Leim wird von ihr nicht gefällt, ausser wenn Pflanzenschleim anwesend ist. Diese Bemerkung von Pelletier ist nicht unwichtig, indem sie auf eine Beziehung zwischen Gallus- und Gerbsäure hinweist; doch ist der gallussaure Leim nicht so zusammenhängend, wie der Gerbstoffleim. $\overline{\text{Gall}}$ wie ihre Brenzsäure werden neuester Zeit häufig bei Anfertigung der Lichtbilder benützt.

Ihre Salzlösungen verändern sich an der Luft überaus leicht; eine Spur von freiem Alkali lässt sie eine ganze Reihe von Färbungen durchlaufen, nämlich gelb, grün, blau, roth; zuletzt werden sie braun, indem eine Art Humus sich erzeugt. Zugleich wird viel Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben. Ueber eine Nutzanwendung von dieser O-Absorption zu Luftanalysen siehe die Pyro$\overline{\text{gall}}$. Die meisten gallussauren Erden und schweren Metalloxyde sind unlöslich und eigenthümlich gefärbt. Mit Vitriolöl bis 140^0 erwärmt, setzt die Gallussäure kermesrothe Krystalle ab, die Rothgallussäure ($C^7H^2O^4$). [1]) Robiquet. Durch Alkalien kann aus der Gallussäure die Gallhuminsäure, durch kohlensaure alkalische Erden die Blaugallussäure dargestellt werden; die Salze der letzteren sind blau.

Die Brenzgallussäure, Pyrogallussäure $C^6H^3O^3 + HO$, gewinnt man durch Sublimation eines gutgetrockneten Galläpfelextractes im Mohr'schen Apparat (siehe $\overline{\text{B}}$z), am besten bei 185^0. Eichengerbsäure, die Hunden innerlich gegeben wurde, erschien im Harn als Gallussäure, Pyrogallussäure und humusartige Materie wieder. Die Brenzsäure selbst ist weiss, krystallinisch, geruchlos und bitter. Ein Tropfen ihrer Lösung gibt mit Kalkmilch einen purpurfarbenen Fleck; mit Eisenoxydulsalzen liefert sie schwarzblaue, mit Eisenoxydlösung dunkelbraune Färbungen. Die Bildung der Brenzsäure aus der Gallussäure veranschaulichen folgende Formeln:

$$C^7H^2O^4 + HO = C^6H^3O^3 \text{ und } CO^2.$$

Gallussäurehydrat = Brenz$\overline{\text{gall}}$ und Kohlensäure.

Diese Brenzsäure reduzirt die edlen Metalloxyde, und schwärzt mit wenig Wasser auf die Haare gebracht diese sehr dauerhaft durch ihre Zersetzungsprodukte (Wimmer).

Ihre Auflösung in Kalilauge ist ein äusserst empfindliches Reagens auf O, indem sie bei Luftabschluss (z. B. über Quecksilber) bereitet durch jede Blase von Luft oder O sich sogleich schwarzroth färbt. Liebig hat sie daher bei Gasanalysen als ein äusserst bequemes und sicheres Mittel zur quantitativen Bestimmung des O vorgeschlagen. 1 Gramm Pyrogallussäure in ammoniakalischer Lösung absorbirt nach Döbereiner 260 Cubikcentimeter O-gas. Auch gewöhnliche $\overline{\text{Gall}}$ in kalischer Lösung kann hiezu benützt werden, nur bedarf bei ihr die völlige Absorption des O ebenso viele Stunden als bei der Pyro$\overline{\text{gall}}$ Minuten (Chevreul.)

1) Nach Wagner's neuester Angabe besteht sie aus $C^{14}H^5O^8$, und tritt dadurch in eine unverkennbare Beziehung zu gewissen rothen Umsetzungsmaterien aus Salicin (Rutilin, Rufin) und aus der Moringerbsäure, in welchen immer 14 C-Atome vorhanden sind, und nur der Gehalt an H und O wechselt.

Die Ellagsäure *) $C^{14}H^2O^7$ entsteht beim Schimmeln eines Galläpfelauszuges neben Gallussäure, Kohlensäure u. A. In der Tormentill soll sie schon fertig gebildet seyn. Wöhler und Merklein haben gezeigt, dass sie häufig die Hauptsubstanz der Bezoarsteine bilde; es sind dieselben Darmconcretionen von pflanzenfressenden Thieren, welche im Orient ihrer angeblichen Heilkräfte wegen hoch geschätzt werden. Wahrscheinlich rühren sie von gerbstoffhaltiger Nahrung her, sind also ohne Zweifel eigentlich vegetabilischen Ursprungs. — Die Ellagsäure ist ein blassgelbes Pulver, geruch- und geschmacklos; sie ist nicht schmelzbar, sondern wird beim Erhitzen theilweise verkohlt, theilweise sublimirt. Von Wasser und Alkohol wird sie wenig, von Aether nahezu gar nicht gelöst. Ihr saurer Charakter ist sehr wenig ausgesprochen, und ihre Salze sind höchst ungenügend bekannt.

2. Catechinsäure, Catechin, Tanningensäure $C^{14}H^7O^7$.
($C^{14}H^6O^6 + HO$ Delffs).

Auch Catechusäure als Umänderungsprodukt des Catechugerbstoffs genannt; sie wird daraus auf ähnliche Weise, wie die Gallussäure aus Eichengerbsäure gewonnen, krystallisirt in farblosen Schuppen, ist fast geschmacklos, schmilzt bei 217^0 und gibt in höherer Hitze die Pyrocatechusäure $C^{12}H^4O^4$. Eisenoxydullösungen färben die Catechinsäure nicht, dagegen die Oxydsalze grün. Leimlösung wird davon nicht niedergeschlagen. Die wässerige Lösung der Catechusäure wird an der Luft schnell gelb, braun und schimmelnd. Durch kaustisches Kali wird sie in Catechuminsäure (oder Japonsäure) umgewandelt, die sich aus der kalischen Lösung in schwarzen Flocken abscheidet und zu den Humuskörpern gehört. Ihre Formel ist $C^{12}H^4O^4$. Dem im luftleeren Raum getrockneten Catechin aus *Nauclea gambia* kommt die Formel $C^{14}H^9O^9$ zu.

3. Kaffeesäure, Viridinsäure $C^{14}H^7O^8$.

Unter Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs, bei Gegenwart von Ammoniak, Kalk oder Baryt geht die Kaffeegerbsäure in eine grüne Substanz (häufig neben einem Humuskörper) über, die Kaffeesäure heisst. Sie findet sich in einer grünen Kalkverbindung in den grünen Kaffeebohnen. Sie entsteht aus der Kaffeegerbsäure auf folgende Art: $C^{14}H^8O^7 + 2\ O = C^{14}H^7O^8 + HO$. Ihre Salze haben viele Neigung, an der Luft grün zu werden, wenn sie es nicht für sich schon sind. Diese Farbe ist so intensiv, dass 1 Theil Säure nach Payen noch 5000 Theile Alkohol stark grün färbt. Ihr Bleioxydsalz ist indigblau.

Die Boheasäure wurde von Rochleder im Boheathee entdeckt, und aus $C^{14}H^6O^8 + HO$ bestehend gefunden. Sie ist der Eichengerbsäure im Aussehen sehr ähnlich, schmilzt bei 100^0 zu einem rothen harzartigen Körper und zerfliesst an der Luft. In ihrer Zusammensetzung ist sie der Gallussäure nahe verwandt, ja sie entsteht vielleicht wie diese aus Eichengerbsäure, da diese im grünen Thee auch vorkommt.

Die von Runge in den Plantagineen, Borragineen und anderen Pflanzenfamilien aufgefundene Grünsäure besteht nach Czyrniansky aus $C^{14}H^9O^8$, hat also die Formel der Kaffeegerbsäure + 1 HO. Sie unterscheidet sich von letzterer

*) Ellag(säure) ist das umgesetzte Wort aus dem französischen Galle = Galläpfel.

dadurch, dass sie durch Eisenoxydsalze nicht grün wird und beim Stehen mit Ammoniak an der Luft sich nicht grün, sondern braun färbt. Ihr Bleioxydniederschlag wird an der Luft schnell grün, wie diese Säure überhaupt an der Luft sich schnell verändert.

Rochleder betrachtet die drei im Kaffee und Thee vorkommenden Säuren als gepaarte Säuren, in welchen eine und dieselbe Gruppe $C^{12}H^6O^5$ gepaart ist 1) in der Kaffeegerbsäure mit dem Aldehyd der Ameisensäure; 2) in der Kaffeesäure mit Ameisensäure, und 3) in der Boheasäure mit Kleesäure nach folgenden Formeln:

$$C^{12}H^6O^5 + C^2H^2O^2 = \text{Kaffeegerbsäure},$$
$$C^{12}H^6O^5 + C^2H\ O^3 = \text{Kaffeesäure},$$
$$C^{12}H^6O^5 + C^2\ \ O^3 = \text{Boheasäure}.$$

In der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha findet sich die Ipecacuanhasäure (im wasserfreien Zustand aus $C^{14}H^8O^6$ bestehend); offenbar steht sie im nächsten Zusammenhang mit anderen Säuren aus der Familie der *Rubiaceae*, namentlich mit den folgenden:

Catechin aus Nauclea . . .	$C^{14}H^9O^9$	Kaffeegerbsäure (bei 100⁰)	$C^{14}H^8O^7$
Chinasäure in ihrem PbO-Salz	$C^{14}H^8O^8$	Ipecacuanhasäure (wasserfrei)	$C^{14}H^8O^6$

Die $\overline{\text{Ipec}}$ bildet eine röthlichbraune bittere Masse, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihr Niederschlag mit Bleiessig ist weiss, färbt sich aber durch O-Aufnahme an der Luft schnell braun. Mit Eisenchlorid gibt sie eine grüne Färbung, welche durch Ammoniak violett, und beim Ueberschuss des letzteren tintenschwarz wird. Mehrere schwere Metallsalze werden von ihr reduzirt. In conc. SO^3 löst sich die $\overline{\text{Ipec}}$ mit braunrother Farbe. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, riecht nach $\bar{F}$ und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle (Willick).

Technische Verwendung der Gerbstoffkörper.

1. Lederfabrikation.

Der Hauptbestandtheil der thierischen Häute ist leimgebende Substanz, die im feuchten Zustande sehr zur Fäulniss geneigt ist, ganz getrocknet aber der Geschmeidigkeit entbehrt und so hart wird, dass sie durch Reibung sich sehr leicht abnützt. Dadurch, dass man die Häute mit anderen Stoffen theils chemisch verbindet, theils mechanisch möglichst innig tränkt, versetzt man sie in eine dauerhafte, unverwesliche, für Wasser schwer durchdringliche, zugleich weiche und geschmeidige Form, und diese heisst Leder.

Die verschiedenen Methoden der Lederfabrikation lassen sich auf folgende Hauptfälle zurückführen.

a. es verbindet sich die Haut chemisch mit der sie imprägnirenden Materie und zwar:
   α. mit Gerbstoff: Lohgerberei;
   β. mit einem basischen Thonerdesalz: Weissgerberei;
b. es wird die Haut mehr nur mechanisch mit folgenden Stoffen getränkt:
   α. mit Oel oder Fett: Sämischgerberei;
   β. mit Rauch und Produkten der trockenen Destillation: hierher gehören die geräucherten Felle (besonders bei unkultivirten Völkern) und zum Theil auch die Juchten.

Bei allen Arten der Lederbereitung müssen natürlich zuerst die Häute möglichst gereinigt, d. h. von Fleisch, Blut, Fett, Haaren und Oberhaut befreit werden. Es geschieht dieses durch Einlegen derselben in fliessendes Wasser, durch Abschaben des Fleisches und Fetts auf der sogenannten Fleischseite mit dem Schabmesser, und durch Einwirken von Kalk oder einer Verbindung von Schwefelcalcium und Kalkhydrat (wie sie in manchen Fabriken als Nebenprodukt erhalten wird). Letztere löst die Haare und das Oberhäutchen von der Lederhaut *(corium)*, die allein zum Gerben tauglich ist. Zuweilen erreicht man auch die Enthaarung durch das Schwitzen, d. h. eine lebhafte Gährung, welche dadurch herbeigeführt wird, dass man die Häute in warmen Lokalen auf einander häuft und die Fleischseite mit Kochsalz einreibt. Sobald die Haare gehörig leicht sich entfernen lassen, werden sie auf dem Schabebaum von der Haut abgeschabt, und diese wird dann wiederholt tüchtig ausgewaschen.

Bei den meisten Verfahrungsarten der Lederbereitung folgt auf das Reinigen das sogenannte Anschwellen, d. h. eine chemisch-mechanische Vorbereitung der Haut, welche die nachherige Aufnahme des Gerbstoffs oder anderer gerbenden Materien und deren innige Bindung wesentlich fördert. Das Schwellen geschieht vorzüglich durch solche Mittel, welche in concentrirterer Form das leimgebende Gewebe auflösen würden, in der angewandten Verdünnung aber dasselbe nur weicher, lockerer, leichter durchdringbar und geneigter zur chemischen Verbindung machen. Man bedient sich dazu manchmal auch der Kalkmilch, viel häufiger aber der Säuren, und zwar entweder der durch Gährung der erschöpften Eichenrinde erhaltenen sauren Flüssigkeit (worin hauptsächlich Milchsäure ist), oder aber der Schwefelsäure. Regel ist dabei, mit äusserst verdünnter Säure zu beginnen, und erst allmählig die Flüssigkeit so sauer anzuwenden, dass sie höchstens $^1/_{1000}$ Säure enthält. Jetzt beginnt das eigentliche Gerben.

α. Lohgerberei (Gerbstoffleder).

Die geschwellte Haut soll hierbei auf recht innige Weise mit Gerbstoff in Berührung gebracht werden. Die Zuführung des letzteren geschieht in zweierlei Weise:

αα. nach der altüblichen Methode so, dass man die Haut auf einige Tage in schwache Lohebrühe *) eintaucht, wobei die Haut sich orangegelb zu färben anfängt; nach diesem wird sie in hölzernen, in die Erde versenkten Kufen oder in eingemauerten Gruben mit Lohe geschichtet, wobei Loheabkochungen oben aufgegossen werden. Die Flüssigkeit sickert durch die Häute hindurch, gibt an diese ihren Gerbstoff ab, den sie aus der folgenden Loheschicht wieder aufnimmt, um ihn an die nächste Haut wieder abzugeben und so fort. Eine Grube enthält oft bis 600 Häute, und es bleiben in ihr die Häute 4—10 Monate liegen, während welcher Zeit meist nur einmal umgeschichtet, zuweilen auch neue Lohe gegeben wird. Das Gewicht der trockenen Haut nimmt durch ihre Gerbstoffaufnahme etwa um $^1/_3$ zu. Ist das Innere der gegerbten Haut (beim Querschnitt) glänzend, so ist die Gerbung vollendet (lohgahre Haut). Die Ochsenhäute, welche das Sohlenleder liefern, lässt man die angegebene Zeit hindurch in der Grube; dünnere Felle, wie

*) Lohe heisst eine gerbstoffreiche Rinde; gewöhnlich wählt man die Rinde von 18—30jährigen Eichen, neuerer Zeit bei uns auch Fichtenrinde.

die der Kälber, Kühe und Pferde, nur kürzere Zeit, etwa 3 — 5 Monate. Nach dem Gerben werden die Häute auf luftigen Böden getrocknet, mit Bürsten gereinigt und geklopft, um sie fest und auf der Oberfläche eben zu machen. Das Kalbsleder wird dann noch gewalkt, mit Fett eingeschmiert und geglättet, um ihm Glanz und Geschmeidigkeit zu verleihen. Die Loherückstände werden als Brennmaterial verwendet.

ββ. Die neueren Modificationen in der Lohgerberei haben sich besonders eine Ersparniss an Zeit als Ziel gesteckt. Man wendet dabei oft Gerbstoffauszüge an, mit welchen man die Häute möglichst vollständig und schnell zu tränken sich bemüht. In der That wird dabei ganz ausserordentlich an Zeit gewonnen, aber es ist noch mannigfach zweifelhaft, ob man dabei Leder von derselben Solidität erzeugen kann. Für dünnere Felle geht dieses Verfahren noch am besten, weit weniger für Ochsenhäute. Nach Drake's Methode werden die Häute so mit den Narbenseiten auf einander genäht, dass sie sackförmige Behälter darstellen, welche man mit der Lohebrühe füllt; diese lässt man dann unter häufiger Erneuerung des Gerbsäure-Auszugs hindurchsickern. So soll die Gerbung oft schon in 10 Tagen erreichbar seyn. Nach Turnbull werden die mit Kalk enthaarten Häute in Zuckerlösung eingeweicht, wodurch der Kalk aus den Häuten ausgezogen, und diese für den Gerbstoff sehr viel zugänglicher werden, so dass man in 14 Tagen vollkommenes Leder auf diese Art erzeugen kann. Boudet wendet zum Enthaaren keinen Kalk, sondern eine Natronlauge an, die sich leicht auswaschen lässt. Das Weitere hierüber gehört in die Technologie.

β. Weissgerberei (Alaunleder).

Die geschwellte Haut wird hier mit einem Gemisch von Alaun und Kochsalz behandelt. Man macht von dieser Methode, bei der, wie es scheint, besonders Chloraluminium als gerbender Stoff wirkt, d. h. mit der Haut eine chemische, nicht mehr faulende Verbindung eingeht, nur bei sehr dünnen Fellen (von Schaafen, Ziegen oder sonst sehr jungen Thieren) Gebrauch, und tränkt dieselben nachher mit geschmolzenem Talg oder Oel. Solches Leder (auch ungarisches Leder geheissen) ist zugleich sehr zähe und geschmeidig.

γ. Die Sämischgerberei hat dieselben Vorbereitungen der Häute, wie α und β, weicht aber im weiteren Verlauf dadurch wesentlich von diesen Methoden ab, dass bei ihr die Haut keine chemische Verbindung erleidet, sondern bloss mit Fischthran wiederholt gewalkt wird. Nach 1—3stündigem Stampfen ist das Fett in den beschmierten Häuten genügend in das Innere gedrungen; sie werden jetzt noch erwärmt, um die Fettaufnahme zu vervollständigen; zuletzt von dem überschüssigen Thran durch eine Pottaschenlösung befreit.

δ. Die Juchten werden in Russland aus sehr verschiedenen Fellen bereitet, indem man letztere in Birkenlohe einlegt (also schwach gerbt), und nachher die Fleischseite mit brenzlichem Birkenöl einreibt, woher ihr eigenthümlicher Geruch abzuleiten ist.

Der Saffian wird aus Schaaf- und Ziegenhäuten dargestellt, die man nach dem Kalkbad in sogenannte Beizen von Hundeexkrementen und dann von Kleie, oft auch in einen Absud von süssen Früchten einlegt, um sie recht geschmeidig zu machen, und dann mit Gerbsäurelösungen gerbt. Hierauf werden sie mancherlei mechanischen Operationen, z. B. dem Walzen unterworfen, und zuletzt vermittelst Beizen (siehe Färberei)

Farbstoffe auf ihnen fixirt; so sind die rothen Saffiane mit Chlorzinn und Kochenille gefärbt etc.

Pergament verfertigt man aus Kalbs-, Esels-, Ziegenhäuten u. A., indem man sie nach der Reinigung dünne schabt, in die Fleischseite Kreide einreibt, mit Bimsstein ebnet, und nachher trocknet. Hier findet also gar keine chemische Veränderung der Haut statt. — Das sogenannte Pergamentpapier in Schreibtafeln ist ein dickes Papier, welches mit Bleiweiss und Leinölfirniss bestrichen und dann geschliffen wird.

2. Tinte.

Die schwarze Tinte enthält als wesentlichen Bestandtheil bloss gallusgerbsaures Eisenoxyduloxyd, das durch Gummi in Wasser suspendirt ist. Häufig wird die schwarze Tinte bei längerem Aufbewahren des Geschriebenen dadurch gelb, dass der zu ihrer Bereitung angewandte Eisenvitriol viel freie Schwefelsäure enthielt, in solchen Fällen wird sie durch einen gehörigen Ammoniakzusatz verbessert (Sourisseau).

Die gewöhnliche rothe Tinte wird aus einer Abkochung von Brasilienholz, unter Zusatz von Essig, Alaun und Gummi bereitet. — Die sogenannte chinesische Tinte wird aus Lampenschwarz, Leimlösung und Galläpfeldekokt bereitet, und weder durch Chlor noch Kleesäure zerstört. Die unauslöschliche Tinte für Leinwand ist meist salpetersaure Silberoxydlösung, die mit Gummi aufgetragen, nachher getrocknet und dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; übrigens wird durch Chlor, Ammoniak oder Cyankalium diese Schrift weggewaschen. Die blaue Tinte ist eine Auflösung von Berlinerblau in Oxalsäure.

Nun soll noch eine Notiz über die Galläpfel folgen, von welchen im Vorhergehenden als von einem der werthvollsten Gerbstoffmaterialien mehrmals die Rede war. Die besten Galläpfel sind die asiatischen; sie entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung entsteht dann bald ein krankhafter Säftezufluss und eine Anschwellung, in welcher sich die Eier entwickeln. Zuletzt kriecht aus ihnen ein Wurm aus, aus welchem später das vollendete Insekt allmählig hervorgeht. Sammelt man diese Concretionen vor dem Auskriechen des Wurms, so sind sie schwer, ohne äussere Oeffnung, grün oder schwarzblau und am reichsten an Gerbsäure. Die durchbohrten Galläpfel sind leichter, heller und schwammig. Recht gute Galläpfel enthalten bis 65% Gerbstoff, aber gewöhnlich nur Spuren von Gallus-, Ellag- und Gallusgelbsäure. — Die europäischen Galläpfel sind glatt (die asiatischen höckerig) und stammen von verschiedenen Eichen des südlichen Europa's ab, an denen sie durch den Stich von anderen Gallwespen erzeugt werden. Die deutschen Galläpfel finden sich auf den Blättern unserer Eichen, sind braunroth und schrumpfen beim Trocknen sehr ein. Die Knoppern sind Auswüchse an den Kelchen der Eicheln, zuweilen aber geradezu auch die Kelche selbst; sie sind ebenfalls reich an Eichengerbsäure. — Die Galläpfel finden, ausser der oben angegebenen Benützung, noch zum Schwarz- und Graufärben, in der Türkischrothfärberei und Kattundruckerei eine ausgedehnte Anwendung.

XV. Familie: die organischen Säuren.

Schon im Vorhergehenden sind an sehr vielen Orten, so bei den Fetten, Alkoholen, ätherischen Oelen zahlreiche organische Säuren zur Sprache gebracht worden, ohne dass es daselbst möglich gewesen wäre, eine allgemeine Charak-

teristik derselben vorauszuschicken. Diese soll nun hier nachgeholt werden, und zugleich sollen noch diejenigen Säuren näher beschrieben werden, von denen bis jetzt kein so naher Zusammenhang mit anderen Familien erwiesen ist, dass sie schon gegenwärtig sicher in dieselben eingereiht werden könnten. Uebrigens steht zu hoffen, dass es bei weiterem Fortschreiten unserer Wissenschaft möglich werde, alle organischen Säuren mit anderen Familien in so enge Beziehung zu bringen, wie es seither nur mit einigen, z. B. bei den Alkoholen oder ätherischen Oelen schon so schön gelungen ist.

Die organischen Säuren haben die aus der unorganischen Chemie bekannten ganz allgemeinen Eigenschaften der Säuren, wie Reaktion, Sättigungsvermögen für Basen, elektronegatives Verhalten, zum Theil auch sauren Geschmack. Sie können gewöhnlich als Säuren nicht ohne Wasser oder ohne Basis bestehen; eine Ausnahme hievon bilden die Milchsäure, Weinsäure, Kamphersäure, Bernsteinsäure und einige andere, welche freilich mit Verlust ihrer sauren Eigenschaften ihr Hydrat- oder Constitutionswasser doch und zwar ohne Ersatz durch eine Basis abgeben können, und dann die sogenannten Anhydride (von *α privativum* und *ὕδωϱ*, Wasser) darstellen. Letztere treten häufig als Paarlinge mit derselben wasserhaltigen Säure auf, aus der sie ihren Ursprung genommen haben, ohne dass darin das Anhydrid selbst eine Basis zu sättigen vermag. Die Anhydride haben die wesentlichen Eigenschaften der Säuren eingebüsst, sind in Wasser schwierig oder gar nicht löslich, nehmen aber bei längerer Berührung mit Wasser ihr Wasser wieder auf, und gewinnen eben damit auch ihre Eigenschaften als Säuren wieder. Man kann mit einigem Recht fragen, ob das Wasser, durch dessen Entziehung die Anhydride entstanden sind und durch dessen Aufnahme sie wieder zu Säuren werden, in diesen sicher als Wasser vorgebildet war, oder ob es nicht aus H und O, als Elementen der Säure, erst beim Erhitzen erzeugt worden ist. Endlich kommen noch Säuren vor, die an Sauerstoff verarmt sind, aber nicht für sich, sondern nur in Verbindung mit einem an H verarmten Ammoniak existiren; wir werden in der folgenden Familie diese sogenannten Amid- und Imidverbindungen, die von höchstem Interesse sind, näher in's Auge fassen; auch diese desoxydirten Säuren können meist zu den ursprünglichen eigentlichen Säuren wieder regenerirt werden. In der Natur kommen am häufigsten die Verbindungen der Säuren mit unorganischen oder organischen Basen, also eigentliche Salze, vor; dann in zweiter Reihe die Säurehydrate (oder die Salze derselben, in welchen sich Wasser an der Stelle der Basis befindet). Die desoxydirten Säuren treten vielleicht in einigen natürlichen Amiden und Alkaloiden auf, die Anhydride aber sind wohl immer nur Kunstprodukte.

Durch die bei der Electrolyse gewisser Säuren von der Formel $C^n H^n O^4$ bemerkten Zersetzungen (vgl. Seite 147) wurde Liebig zur Aufstellung des folgenden Gesetzes für die Oxydation organischer Säuren veranlasst:

Wenn den Elementen einer O-haltigen organischen Säure O zugeführt wird, so spaltet sie sich in CO^2 welche den O, und in Kohlenwasserstoff, welcher ihren H enthält. In Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht dessen Oxyd oder Oxydhydrat, welches durch Vertretung eines Theils seines H durch O in Aldehyd, bei mehr O in eine Säure übergeführt wird; letztere erfährt bei weiterer Zufuhr von O eine neue Spaltung in CO^2 und wieder einen Kohlenwasserstoff von

einfacherer Zusammensetzung. Dieses Gesetz ist allein vermögend, die an sich so auffallende und doch so häufige Thatsache zu erklären, dass bei Oxydationsprocessen Produkte erhalten werden, welche weniger O (oft gar keinen) enthalten, als der Körper, welcher oxydirt wurde. So erklärt sich der Ursprung der Kohlenwasserstoffe, der organischen Oxyde, der Aldehyde einer niederen Reihe, sowie der CO^2, welche in solchen Processen entstehen. Ja es dürfte dieses Gesetz auch auf viele nicht saure, complicirte O-haltige Materien seine Anwendung finden, welche in ähnlicher Weise unter Kohlensäure-Ausgabe einen Reductionsprocess untergehen, und es wird ohne Zweifel für Pflanzen- und Thierphysiologie noch von weitgreifender Wichtigkeit werden.

Ueber die Constitution der organischen Säuren hat man sehr verschiedene Ansichten aufgestellt, nach Analogie derjenigen, welche schon in der unorganischen Chemie zur Anwendung gebracht worden sind. Man betrachtet nämlich:

1. alle diejenigen Säuren, die an sich schon O enthalten, oder ohne Wasser im freien Zustande nicht als Säuren bestehen können, als Oxyde, als Sauerstoffsäuren; hierbei bleibt in den meisten Fällen ein Streit darüber möglich, ob sie als Oxyde binärer Radikale anzusehen sind, oder ob nicht auch O-haltige Radikale bestehen. Die Oxyde denkt man sich dann in den freien Säuren als Hydrate; in ihren ächten Salzen aber wäre dieses Wasser durch Basis vertreten. Da es übrigens unzweifelhafte Wasserstoffsäuren in der organischen Chemie (z. B. die Blausäure), so gut wie in der unorganischen gibt, so kann durch die angeführte Betrachtungsweise keine Uebereinstimmung für die Constitution aller Säuren erreicht werden. Dagegen versuchte man diese durch die umgekehrte, folgende Theorie zu erzielen:

2. Alle Säuren sind H-Säuren; einige können ohne O existiren, die grosse Mehrzahl ist O-haltig, aber der O ist im Radikal, und wird bei der Bildung von Salzen nicht ausgewechselt; nur der H wird dabei gegen Metall vertauscht, und die Salze sind daher alle als Haloidmetalle anzusehen, wobei das Haloid (in der organischen Chemie) immer zusammengesetzt, meistens sogar ternär, O- und auch H-haltig, ist. Wir wollen diese Theorie an einem unorganischen Beispiele erläutern:

NO^5 war bis auf Deville's allerneueste Untersuchungen nicht bekannt, dagegen mit HO oder mit Basen verbunden als Salpetersäure. Man konnte desshalb die Vorstellung nicht widerlegen, diese Säure bestehe aus $NO^6 + H$, und in ihren Salzen aus $NO^6 + M$ ($M = $ Metall). Es würde hierdurch erklärlich, warum NO^5 nicht für sich dargestellt werden konnte, weil es nicht existire. Wenn $NO^6 + H$ z. B. mit KO gesättigt werde, so gehe der H von NO^6 (wir wollen es Nitran, mit Graham-Otto nennen) weg zu dem O des Kalis, und Kalium trete mit NO^6 zu Nitrankalium zusammen. Diese Ansicht lässt sich für alle organischen Säuren durchführen, da sie alle nothwendig Wasser oder Basis enthalten, wenn sie als Säuren auftreten. Das Sättigungsvermögen für Basen würde nach dieser Ansicht abhängen von der Menge des H, welchen die Säure ausserhalb des Radikals enthält; nach der früheren Ansicht von den O-Säuren ist es dagegen von den Wasseratomen abhängig, welche in der Säure gleichsam als basische vorhanden sind und daher durch Basen vertreten werden können, während es in den

allgemein anerkannten H-Säuren wirklich immer von der Zahl der H-Atome abhängt, welche sich ausserhalb des Haloids befinden.

Nach dem Vorstehenden könnte es scheinen, als ob die zweite, neuere Ansicht, weil sie alle Säuren unter einen Gesichtspunkt (H-Säuren) zu vereinigen strebt, den entschiedenen Vorzug verdiene; doch hat man neuester Zeit von mehreren unorganischen Säuren in Erfahrung gebracht, dass sie auch ohne alles Wasser noch als Säuren auftreten, und direct (ohne Austausch von Wasser gegen Basis) sich mit Basen vereinigen können, so die Kohlensäure. Hiernach ist vor der Hand eine völlige Uebereinstimmung zwischen beiden grossen Klassen von Säuren nicht zu erzielen, denn es gibt entschieden H-freie, und ebenso entschieden O-freie Säuren; bei der grossen Mehrzahl der unorganischen wie organischen Säuren bleibt es fast Geschmackssache, ob man sie zu ersteren oder zu letzteren rechnen will. Eine grosse Zahl hypothetischer Körper muss namentlich bei den organischen Säuren jedenfalls angenommen werden; nach der einen Ansicht wären beinahe alle die zusammengesetzten Radikale hypothetisch, welche die H-Säuren bilden; nach der anderen muss zugegeben werden, dass eine grosse Zahl organischer Säuren, die man sich als Hydrate vorstellt, ohne ihr Wasser durchaus nicht bekannt sind; von einigen freilich sind die Anhydride dargestellt, die aber dann auffallender Weise keine sauren Charaktere mehr besitzen. Nach der Theorie von den H-Säuren erklärt sich diese Eigenschaft der Anhydride dadurch, dass dieselben in keiner Art mehr die Constitution der vorausgesetzten Haloide besitzen, da sie ja 1 At. O verloren haben; ist Salpetersäure $NO^6 + H$, so kann NO^5 nicht mehr die Eigenschaften des Haloids NO^6 haben; nach der Theorie von den O-Säuren wird das Verhalten der Anhydride dadurch erläutert, dass man sagt, erst durch das Wasser wird die Säure zur Säure, und die Salzbildung kann gewöhnlich nur nach Art der Substitution erfolgen, nicht durch directe Verbindung; also meist nur, indem Metalloxyd gegen Wasser eingewechselt werde. Doch verlassen wir diesen theoretischen Streit, um zu der Lehre von den ein- und mehrbasischen Säuren überzugehen.

Die grössere Zahl der Chemiker nimmt gegenwärtig nach Analogie der von Graham an der Phosphorsäure entdeckten, merkwürdigen, von ihrem Wasser- oder Wasserstoffgehalt abhängigen Verschiedenheiten im Verhalten, auch die Uebertragung dieser Lehre auf die organischen Säuren an. Man theilt sie daher besonders nach dem Vorgange von Liebig und den französischen Chemikern in einbasische, zwei- und mehrbasische Säuren, d. h. in solche, die gewöhnlich nur 1 oder 2 oder mehrere Atome Wasser (oder Basis) gebunden enthalten, oder was von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend, dasselbe besagt: in solche, in welchen nur 1, oder 2 oder 3 Atome H durch Metall ersetzt werden können. Berzelius hat bis in die letzte Zeit diese Lehre bekämpft, und so wenig sie sicher widerlegt werden kann, ja so sehr sie über manche Eigenschaften der organischen Säuren Licht verbreitet, so muss doch zugegeben werden (wie auch Fresenius an Beispielen ausführte), dass wir noch der sicheren Anhaltspunkte und Unterscheidungszeichen bei der Beurtheilung der ein- oder mehrbasischen Natur der Säuren sehr entbehren. Als die gewöhnlichen Kriterien der zwei- und mehrbasischen Säuren sind folgende aufgestellt worden: 1) ihre grosse Neigung saure Salze zu bilden, d. h. Salze von saurer Reaction

auch mit den stärksten Basen zu erzeugen. Es rührt dieses daher, dass sie häufig noch 1 oder mehrere Atome Wasser neben der Basis enthalten; da das Wasser aber die Säure in keiner Art sättigt, ja im Gegentheil deren saure Eigenschaften bedingt, so wäre diese Erklärung sehr einleuchtend. Zum Beispiel: die Weinsteinsäure als zweibasische Säure genommen, ist $\bar{T}$ *(Acidum tartaricum)* $+ 2HO$. Ihr saures Kalisalz wäre $\bar{T} + \frac{KO}{HO}$, ihr neutrales Salz $\bar{T} + \frac{KO}{KO}$. Uebrigens lässt sich diese Erscheinung auch nach der alten Art dadurch ausdrücken, dass man sagt: das saure Salz ist ein Doppelsalz, nämlich $\bar{T} + HO$ und $\bar{T} + KO$, das neutrale Salz aber $\bar{T}KO$; allerdings kann man sich nach letzterer Darstellung keine Rechenschaft darüber geben, warum gerade die Weinsteinsäure so leicht saure Salze liefert. Namentlich saure Salze von Kalk, Baryt und Silberoxyd werden als bezeichnend für die mehrbasischen Säuren angeführt.

2) Ihre grosse Neigung Doppelsalze zu bilden, d. h. Salze, in welchen die Säure mit zwei (oder mehreren) Basen zu neutralen Salzen zusammentritt. Für besonders bezeichnend werden in dieser Hinsicht Doppelsalze von solchen Basen gehalten, die einander chemisch sehr nahe stehen, z. B. von Kali und Natron u. A. Diese Doppelsalze werden nach der alten Ansicht so erklärt, dass man gerade so viel Atome Säure darin annimmt, als Basisatome darin sind: $\bar{T} \left.\begin{matrix} KO \\ NaO \end{matrix}\right\}$ nach der zweibasischen Theorie ist also $\bar{T}KO + \bar{T}NaO$ nach der altherkömmlichen Ansicht; nach letzterer bleibt es aber eine unerklärte Thatsache, warum z. B. gerade $\bar{T}$ (Weinsäure) diese Neigung hat, nicht aber die ganze Reihe der einbasischen Säuren. Auch einige Aetherverbindungen der mehrbasischen Säuren werden als eine Stütze für die Lehre von denselben angesehen.

3. Zuweilen kommen Wasserverluste bei Salzen von mehrbasischen Säuren (durch Erhitzen) vor, die nur in Bruchtheilen von Atomen sich ausdrücken lassen, wenn man das Atom der Säure nicht verdoppelt oder vervielfacht, wie es nach der Lehre von den mehrbasischen Säuren geschehen muss. Die Gegner der letzteren helfen sich in diesen Fällen dadurch, dass sie annehmen, in diesen durch Erhitzen veränderten organisch-sauren Salzen sey nicht mehr die ursprüngliche Säure vorhanden, sondern eine neue, anders zusammengesetzte (s. darüber die Citronensäure).

Es lassen sich ferner folgende Charaktere der ein- und mehrbasischen Säuren mit mehr oder weniger Anspruch auf Allgemeingültigkeit aufzählen: die einbasischen organischen Säuren enthalten meist 4 oder 6 Atom Kohlenstoff, und geben bei der trockenen Destillation mit alkalischen Erden 2 Atom CO^2 ab, wodurch entweder ein reiner Kohlenwasserstoff, oder wenn die Säure über 4 Atom O enthielt, eine mit dem Reste von O (aus der Säure, nach Abzug der 4 O in $2 CO^2$) verbundene, nicht saure Kohlenwasserstoffmaterie entsteht. Beinahe alle organischen Säuren, welche ohne alle Zersetzung flüchtig sind, gehören zu den einbasischen. Gewöhnlich sind die sauren Charaktere in ihnen um so mehr ausgeprägt, je geringer die Anzahl von C- und H-Atomen in ihnen ist. Je mehr diese Zahl steigt im Vergleich zu den O-Aequivalenten, um so schwächer werden in der Regel die Säuren, um so weniger löslich in Wasser, um so geringer wird ihr specifisches Gewicht. Die ganze Reihe der Säuren $C^n H^n O^4$ (siehe S. 146),

dann die zahlreichen Säuren $C^n H^{n-2} O^4$, die Benzoësäuregruppe ($\overline{Bz}$-$\overline{Cum}$ S. 268) gehören hierher.

Die zweibasischen Säuren enthalten wenigstens 8 Atom O, und liefern bei der trockenen Destillation für sich häufig einbasische Säuren; dasselbe geschieht auch häufig bei der Destillation mit alkalischen Erden, wo sie dann ebenfalls 2 Aeq. CO^2 hergeben; zuweilen aber geben sie unter Entwicklung von 4 Aeq. CO^2: Kohlenwasserstoffe oder wenigstens O-arme Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die dreibasischen Säuren enthalten wenigstens 12 At. C, liefern bei der trockenen Destillation entweder zwei- oder einbasische Säure (je nachdem daneben weniger oder mehr CO^2-Atome auftreten). Ihre Zahl ist bis jetzt eine höchst kleine ($\overline{Ci}$, $\overline{Aco}$, $\overline{Mec}$).

Noch ist eine Ansicht über die Konstitution der complicirteren organischen Säuren von Wichtigkeit, indem sie auf deren Verhalten, wie auf ihre Bildungs- und Umsetzungsweise noch mannigfaches Licht verbreiten dürfte, nämlich die Annahme, dass dieselben grossentheils aus gepaarten Säuren bestehen. Der Paarling, welcher mit der einfacheren organischen Säure verbunden ist, könnte entweder selbst wieder eine organische Säure seyn, und hierdurch würde die mehrbasische Natur verschiedener Säuren recht gut erklärt, oder aber ein indifferenter Stoff (z. B. Kohlenwasserstoff, ein organisches indifferentes Oxyd, ein Amid NH^2 u. A.). Diese Vermuthung wird schon jetzt durch den positiven (analytischen oder synthetischen) Nachweis der gepaarten Natur einer Reihe von organischen Säuren wesentlich gestützt. So ist es geglückt, manche organische Säuren durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat (Dumas) geradezu in zwei einfachere zu zerlegen; auch wurde schon (S. 147) bei den fetten Säuren der Kolbe'schen Ansichten über deren gepaarte Natur Erwähnung gethan. Ferner sind die Mandelsäure, Milchsäure, die Amidsäure, die Nitrilsäuren (s. diese), die Aethersäuren interessante Beispiele solcher Paarungen.

Die organischen Säuren sind theils stickstoffhaltig, theils stickstofffrei; die allermeisten enthalten O. — Viele lassen sich unzersetzt verflüchtigen, andere geben dabei einen kohligen Rückstand. Aber alle werden in ihren Verbindungen mit fixen Alkalien durch Erhitzen unter Kohleausscheidung zerlegt (Ausnahme: Kleesäure). Es ist dieses eines der besten Mittel bei einer analytischen Aufgabe sogleich von vorn herein zu bestimmen, ob die vorhandenen Säuren organischer oder anorganischer Natur sind (unter der Voraussetzung natürlich, dass keine anderen nicht flüchtigen organischen Stoffe anwesend sind). Das Verhalten der organisch-sauren Salze mit fixer unorganischer Basis beim Erhitzen ist übrigens, ausser der Abscheidung von Kohle, ein sehr mannigfaltiges, je nach der Natur des Metalloxyds. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden zuerst verkohlt, durch heftiges Glühen werden sie häufig wieder weiss und sind dann meist kohlensauer, die alkalischen Erden zum Theil kaustisch geworden. Bei den schweren Metalloxyden bleiben theils die reinen Oxyde zurück, häufiger Gemenge von Oxyd und reducirtem Metall, bei den edlen Metalloxyden bloss das Metall. Organischsaure Salze der schweren Metalloxyde dürfen daher nicht in Platintiegeln geglüht werden, weil sonst mit dem Platin Legirungen entstehen. — Eine zahlreiche Klasse von Säuren gibt beim Erhitzen ihrer Kalksalze die S. 174

unter dem Namen der Acetone besprochenen, O-armen Körper; zuweilen treten dabei auch Kohlenwasserstoffe auf.

Eine besondere Erwähnung verdienen noch die sogenannten Brenzsäuren (Pyrosäuren, von πυϱ, Feuer). Sie entstehen hauptsächlich beim Erhitzen complicirterer, nicht flüchtiger (mehrbasischer) Säuren, und Gerhardt hat für sie folgendes Gesetz aufgestellt: Für jedes Atom Kohlensäure, welches dabei aus der organischen Säure austritt, nimmt ihr Sättigungsvermögen um 1 At. Basis ab. Eine einbasische Säure wird daher durch Verlust von 1 At. CO^2 zu einem indifferenten Körper; eine zweibasische zu einer einbasischen Säure; eine dreibasische Säure geht durch Verlust von 2 At. CO^2 in eine einbasische Brenzsäure über und so fort. Neben der Kohlensäure tritt übrigens bei der Bildung der Pyrosäuren meist noch Wasser aus.

Die meisten organischen Säuren, welche in der Natur fertig gebildet auftreten, kommen an Basen gebunden vor oder werden Behufs ihrer Reindarstellung an Basen gebunden und daraus durch eine starke Mineralsäure abgeschieden, welche sich mit der Basis vereinigt, und die organische Säure frei macht. Besonders häufig wird zu dem Behufe das essigsaure Bleioxyd benützt, und das entstandene neue Bleisalz dann durch SH zerlegt; das dabei gebildete Schwefelblei wirkt zum Theil entfärbend. Eine grosse Zahl von organischen Säuren sind Kunstprodukte, und werden durch Oxydationsprocesse aus anderen complicirteren Säuren oder aus nicht sauren organischen Materien gewonnen; es sind in den vorhergehenden Familien schon zahlreiche Beispiele hiefür beigebracht worden, und noch mehrere werden später einzeln erwähnt werden.

In sehr vielen organischen Säuren ist es jetzt schon gelungen, H durch andere Körper, aber ohne Verlust ihrer sauren Eigenschaften zu ersetzen, z. B. durch Chlor, Brom, NO^4. Letztere, die sogenannten Nitrosäuren, sind häufig dadurch von Interesse, dass sie zur Erzielung von anderen N-haltigen Materien Gelegenheit geben (s. später); die meisten Nitrosäuren geben explodirende Salze.

Ueber die Bedeutung der im Pflanzenreich so ganz allgemein verbreiteten Pflanzensäuren für die Zwecke des Pflanzenlebens ist noch sehr wenig Sicheres in Erfahrung gebracht. Einige Pflanzensäuren, z. B. die Oxalsäure, fehlen vielleicht keiner Pflanze, und spielen sicher in der Vegetation eine wichtige Rolle; vielleicht sind sie Uebergangsglieder zwischen der unorganischen Kohlensäure, die eines der allgemeinen Pflanzennahrungsmittel ausmacht, und den O-ärmeren allgemeinen organischen Materien, wie Kohlenhydraten, Fetten, ätherischen Oelen u. A. (vgl. das S. 311 erwähnte Liebig'sche Gesetz). Manche Pflanzensäuren dagegen kommen nur auf ganz einzelne Familien oder Gattungen von Pflanzen beschränkt vor, so die Mekonsäure, und sie können hiernach nur ganz speciellen Zwecken in eben diesen Pflanzen dienstbar seyn. — Aus dem Verhalten der organisch-sauren Ammoniaksalze, z. B. unter Einfluss der Wärme oder anderer Agentien, wird es wahrscheinlich, dass sich die Natur derartiger Salze bedient, um stickstoffhaltige indifferente oder sogar basische Pflanzenstoffe entstehen zu lassen.

Die Mannigfaltigkeit der im Thierreich auftretenden organischen Säuren ist lange nicht so gross, als im Pflanzenreich, doch kommen auch manche organische Säuren in beiden Reichen zugleich (z. B. Oxalsäure), andere wieder aus-

schliesslich nur im Thierreich vor (z. B. Harnsäure). Die Wirkungen der organischen Säuren auf den Organismus hängen grösstentheils ab von ihrem Säuregrad und ihrer Concentration; manche wirken im Zustande ihres ersten Hydrats ätzend, erregen Magenentzündung u. s. w.; im verdünnten Zustand sind sie selten schädlich, wenn sie nicht sehr lange fort und in grossem Uebermasse genommen werden. Einige wie die Oxalsäure sind auf noch nicht ganz erklärte Weise giftig. Die organischsauren Alkalisalze verbrennen meist in der Blutbahn, und gelangen dann als kohlensaure Salze in den Harn, daher dieser durch den Genuss von fleischigen Früchten u. A. alkalisch gemacht werden kann (Wöhler). In anderen Fällen erleiden sie innerhalb des Thierkörpers merkwürdige Paarungen (so $\overline{Bz}$ und $\overline{Cin}$), welche als Hippursäure im Harn erscheinen. Von vielen anderen sind die Metamorphosen, welche sie im Organismus untergehen, noch gar nicht aufgeklärt.

Eine Reihe von organischen Säuren, wie $\overline{A}$, $\overline{T}$, $\overline{Ci}$, $\overline{Suc}$, $\overline{O}$ etc. zersetzen sich unter Einfluss von Ferment und einer alkalischen Basis zu CO^2 und Wasser, erleiden also durch einen mehr oder weniger langsamen Verwesungsprocess durch den O der Luft unter der genannten Vermittlung allmählig einen so vollständigen Verbrennungsprocess, wie in kürzester Zeit bei der Elementaranalyse, und wie bei ihrer Zersetzung in der Blutbahn. Uebrigens geht bei den complicirteren organischen Säuren diese vollständige Oxydation durch obigen Verwesungsprocess nicht unmittelbar und auf einmal vor sich, sondern es entstehen zuerst einfachere Glieder, z. B. $\overline{A}$, die dann erst zu CO^2 und HO zerfallen. (Buchner). Es ist gar nicht wahrscheinlich, dass ein ähnlicher allmähliger Verbrennungsprocess der complicirten organischen Säuren auch im Thierkörper statt findet.

A. Stickstofffreie Säuren.

Sie gehören vorzugsweise dem Pflanzenreich an, fehlen aber auch dem Thierkörper keineswegs. Die sauerstoffreichen und einfacher zusammengesetzten unter ihnen sind häufig ätzend sauer; andere dagegen, mit hohen C- und H-Mengen, sind oft äusserst schwache Säuren, deren Lösungen zuweilen kaum noch reagiren, und deren Salze selbst durch CO^2 zersetzt werden. Ihr specifisches Gewicht ist um so höher, je reicher sie an O sind. Die grosse Mehrzahl von ihnen ist farblos und im krystallinischen Zustande dargestellt. Eine ihrer interessantesten Gruppen ($C^n H^n + O^4$) ist bei den Fetten und Alkoholen, eine andere bei den ternären ätherischen Oelen besprochen worden; auch die sauren Humus- und Gerbstoffkörper sind schon abgehandelt, dagegen bleiben von wichtigeren solchen Säuren noch folgende nachzuholen:

1. Kleesäure, Oxalsäure $C^2O^3 + H\bar{O}$. (Symb. $\overline{O}$).

Nach einigen ist in ihr ein Radikal Oxatyl (C^2O^2) enthalten, dessen Oxydhydrat sie dann bilden, und durch dessen Annahme die sonst schwer begreifliche Thatsache erklärt würde, dass die Kleesäure eine so starke, die Kohlensäure eine so schwache Säure ist, während erstere als Oxyd des Kohlenstoffs betrachtet, ärmer an O und also eine schwächere Säure seyn sollte als CO^2.

Sie ist wohl die allgemeinste Pflanzensäure, tritt aber in einzelnen Pflanzen

(Rumex, Oxalis, Rheumarten u. A.) in besonderer Menge auf, gewöhnlich an Alkalien oder Kalk gebunden. Auch im Thierreich findet sie sich gar nicht so selten und durchaus nicht immer bloss in krankhaften Zuständen vor: so im Harn, in dem Schleim mancher Organe (Schmidt). Bei den künstlichen Oxydationsprocessen organischer Körper entsteht sie als die einfachste und sehr beständige organische Säure überaus häufig, in besonderer Menge bei der Behandlung von Kohlenhydraten mit Salpetersäure oder auch mit schmelzendem Kalihydrat. Bei der Kaliumbereitung wird eine schwarze Masse als Nebenprodukt gewonnen, aus der neben anderen Säuren auch Kleesäure erhalten wird; hier also entsteht sie aus rein unorganischen Materialien, und vermittelt hiedurch, wie sonst in mancher Rücksicht, den Uebergang zwischen organischen und unorganischen Säuren. — Gegenwärtig wird sie fast allein nur künstlich aus Kohlenhydraten mit starker Salpetersäre bereitet, und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Ihr Hydrat krystallisirt in langen Säulen und löst sich etwas schwierig in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser. Auch in Alkohol ist sie ziemlich löslich. Sie ist wohl die stärkste organische Säure, und wirkt in grösseren Gaben sehr giftig. Bei 150—160^0 soll sie sich unzersetzt, aber als Anhydrid, sublimiren lassen. Beim Erhitzen mit Vitriolöl zerfällt sie geradezu in CO und CO^2. Beim Erhitzen mit Goldsalzen werden diese reducirt.

Fast nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen schwer oder nicht löslich, dagegen alle löslich in Salz- oder Salpetersäure. Am schwerlöslichsten in Wasser sind ihr Kalk- und Bleioxydsalz. Das neutrale kleesaure Ammoniak ist als Reagens auf Kalk wichtig, überdiess durch seine Zersetzung beim Erhitzen (s. die Amide). — Das Sauerkleesalz des Handels ist gegenwärtig meist ein vierfach-saures, zum Theil aber auch doppeltsaures Kalisalz; es ist weiss, krystallinisch, stark sauer, und wird in der Kattundruckerei und zum Herausmachen von Tintenflecken benützt.

Der kleesaure Kalk fehlt vielleicht keiner Pflanze (Schleiden), und ist jetzt sogar in den Hefenzellen nachgewiesen. Er findet sich in den Pflanzenzellen theils in feinen Nadeln (Raphiden) theils in deutlichen Octaëdern. Im Harn des Menschen hat man ihn neuerer Zeit ebenfalls häufig und bei ganz gesunden Individuen aufgefunden, meist unter der Form von mikroskopischen, stumpfen Quadratoctaëdern. Man leitete dieses Vorkommen längere Zeit von pflanzlichen, $\bar{O}$-enthaltenden Nahrungsmitteln ab, welche Ansicht jetzt durch Schmidt widerlegt ist; im Gegentheil ist die Kleesäure wohl als Produkt des thierischen Stoffwechsels anzusehen; bei den künstlichen Zersetzungsprocessen der Harnsäure entsteht sehr leicht Oxalsäure. Auch im Secret der Schleimhäute der Harnwege und der Gallenwege hat Schmidt kleesauren Kalk entdeckt. Die sogenannten Maulbeersteine sind Harnsteine, welche in einigen Gegenden Deutschlands, besonders in Württemberg, häufig vorkommen, und von ihrer höckerigen Oberfläche die Benennung erhalten haben. Sie bestehen der Hauptmasse nach aus oxalsaurem Kalk, sehr oft mit einem Kern von Harnsäure, und sind auf der Oberfläche immer braun, während der reine $\bar{O}$CaO weiss ist. Diese Farbe rührt ohne Zweifel von verändertem Blutfarbstoff her, da sie durch ihre sehr rauhe Oberfläche kleine Blutergiessungen in den Harnwegen veranlassen. Man erkennt den kleesauren Kalk daran, dass er in Wasser nicht, dagegen in Salzsäure leicht

und ohne Brausen löslich ist; dass er durch Glühen sich in kohlensauren Kalk verwandelt, also nachher braust, was bei dem phosphorsauren Kalk nicht der Fall ist. Ueberdiess ist letzterer in Essigsäure löslich, während der kleesaure Kalk darin sich nicht löst. — Die Ursache der oxalsauren Steinbildung ist noch nicht sicher aufgeklärt, trotz vieler Hypothesen.

Mit Aethyloxyd gibt die Kleesäure ein saures und ein neutrales Salz, in welchen zum Theil H gegen Chlor ausgewechselt werden kann. Der neutrale oxalsaure Aether (C^2O^3 AeO) ist ein farbloses Oel, das bei 183⁰ siedet und knoblauchartig riecht; es gab D u m a s und B o u l l a y zuerst den richtigen Aufschluss über die Konstitution der Aethersalze. Durch Erwärmen dieses Aethers mit Natrium wird das kohlensaure Aethyloxyd bereitet. E t t l i n g. Auch verschiedene Amide lassen sich aus dem Oxaläther und seinen Chlorsubstituten gewinnen.

2. K r o k o n s ä u r e $C^5O^4 + HO$,
und R h o d i z o n s ä u r e $C^3O^5 + HO$. (?)

Bei der Destillation von Kalium (aus C̈KO mit Kohle) begleitet die Kaliumdämpfe eine schwarze Masse, die aus $C^7O^7 + K$ zu bestehen scheint und beim Lösen in Wasser (zuweilen unter Explosion) sich zersetzt. Es soll sich hiebei zuerst das Kalisalz einer Säure bilden, deren meiste S a l z e r o s e n r o t h gefärbt sind, und welche desshalb Rhodizonsäure geheissen wurde. Dieses Salz zerlegt sich in wässeriger Lösung jedenfalls sehr bald, und unter seinen Umsetzungsprodukten finden sich kleesaures und k r o k o n s a u r e s K a l i. Die Krokonsäure krystallisirt in rothgelben Prismen, löst sich in Wasser, ist geruchlos und färbt sehr stark gelb (daher ihr Name, von *crocus*, Saffran). Auch ihre Salze sind fast alle gelb oder orange; besonders schön ist ihr Kupfersalz, welches bei durchfallendem Licht pomeranzengelb, bei auffallendem dunkelblau ist und metallisch glänzt.

3. H o n i g s t e i n s ä u r e, Mellithsäure $C^4O^3 + HO$.

Sie ist bis jetzt noch nie künstlich erzeugt worden, und findet sich auch in der Natur nur äusserst selten, nämlich in dem einzigen Mineral Honigstein, und zwar in Verbindung mit Thonerde und Wasser. Der Honigstein, der nur in Braunkohlenlagern vorkommt, wird zur Gewinnung der Säuren mit Ammoniak behandelt, dann das honigsteinsaure Ammoniak durch salpetersaures Silberoxyd, und das honigsteinsaure AgO durch ClH zersetzt. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, ist luftbeständig, scharf sauer, in Wasser leicht löslich; selbst durch kochende Salpetersäure oder Schwefelsäure wird sie nicht zerstört. Ihre Salze halten noch in ziemlich hoher Temperatur 1 At. Wasser zurück, doch erhielten Erdmann und Marchand durch Trocknen bei 100—170⁰ eine Reihe ganz wasserfreier Salze (z. B. C^4O^3KO, C^4O^3NaO u. A.) Das h o n i g s t e i n s a u r e A m m o n i a k gibt in der Hitze merkwürdige Produkte; wird es nämlich bis 150⁰ erhitzt, so entsteht ein gelbes Pulver, das bei Wasserzusatz weiss wird und in zwei Stoffe zerfällt: in das P a r a m i d, welches weiss, unlöslich und amorph ist, und in euchronsaures Ammoniak. Das Paramid erzeugt sich, indem saures honigsaures Ammoniumoxyd 3 At. Wasser verliert: seine Formel ist $C^4O^3 + C^4O\,NH$ (siehe die Imide). Die E u c h r o n s ä u r e lässt sich betrachten als 2 At. Honigsteinsäure + einem Paarling C^4N, nach Anderen als eine mit Paramid gepaarte $\overline{Mel}$. Wird

Paramid mit Kali oder Ammoniak übergossen, so bildet sich daraus allmählig euchronsaures, und später honigsteinsaures Ammoniak. Die Euchronsäure ist farblos, krystallinisch, in heissem Wasser leicht löslich; wird blankes Zink in ihre Lösung eingelegt, so entsteht ein prächtig blauer Körper, Euchron, von εὐ, gut oder schön, und χροα, die Farbe). Dieses Euchron löst sich in Alkali mit der schönsten Purpurfarbe, und verwandelt sich beim geringsten Erwärmen in Euchronsäure. Auch durch Eisenoxydulhydrat, nicht aber durch SH oder SO^2 kann Euchronsäure zu Euchron reducirt werden.

Pyromellithsäure. Diese Brenzsäure erzeugt sich, wenn freie Honigsteinsäure sehr langsam aus einer Retorte destillirt wird; das übergehende Oel erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse, in der Retorte bleibt Kohle zurück, um so mehr, je schneller erhitzt worden war; mit der Brenzsäure geht Wasser über, zugleich entsteht viel CO^2 und etwas CO. Erdmann. Diese Pyrosäure ist in heissem Wasser sowie in Alkohol leicht löslich, reagirt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt; mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, welche mit Chlorbaryum einen weissen in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag liefern; Blei- und Silber-Lösungen erzeugen mit ihnen weisse krystallinische Fällungen. Die wahrscheinlichste Formel der Säure ist $C^{10}O^6 + 2\,HO$ (2basisch). — Beim Glühen honigsteinsaurer Salze an der Luft bemerkt man einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch, der an Cumarin und Spiraeaöl erinnert; werden grössere Mengen von honigsteinsaurem Kupferoxyd erhitzt, so sublimirt eine Materie über, welche sich in gelblichen Blättchen absetzt, und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von anhängendem Oele befreit werden kann. Diese krystallinische Substanz ist fast geruchlos, flüchtig, in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslich, und hat wahrscheinlich die Formel $C^{14}H^3O^3$, wonach sie sich dem Parasalicyl $C^{14}H^5O^3$ sehr nähert. Das begleitende gelbe Oel riecht nach Bittermandelöl, ist aber kein solches; seine Zusammensetzung ist wegen der geringen Ausbeute daran noch nicht ermittelt. Erdmann.

4. Bernsteinsäure $C^4H^2O^3 + HO$. Symb. $\overline{Suc}$. (von succinum).

Wurde zuerst im Bernstein entdeckt, neuerer Zeit als Oxydationsprodukt aus Fetten und Wachs, und zuletzt als Gährungsprodukt aus äpfelsaurem Kalk erhalten. Auch im Harz noch lebender Nadelhölzer hat man sie vorgefunden, dagegen hat sich ihr Vorkommen im Wermuth nicht bestätigt. Heintz wies sie in der Flüssigkeit einer Balggeschwulst nach. Man gewinnt sie durch Sublimation aus dem Bernstein; oder durch Kochen von Margarinsäure mit Salpetersäure; im letzteren Falle krystallisirt zuerst Korksäure aus, und nachher Bernsteinsäure, welche man durch Aether ganz von Korksäure befreit und durch Sublimiren reinigt. Auch durch Oxydation von $\overline{But}$ mit Salpetersäure wird $\overline{Suc}$ erhalten. Die leichteste Methode ihrer Erzeugung wurde aber von Dessaigne entdeckt und von Liebig näher beschrieben: wenn man nämlich 3 Pfund rohen äpfelsauren Kalk mit 10 Pfd. Wasser von 40⁰ und 4 Unzen faulen Käses versetzt und bei 35⁰ längere Zeit stehen lässt, so bildet sich unter Entwicklung von CO^2 und H in 4—6 Tagen daraus bernsteinsaurer Kalk, den man durch Schwefelsäure zersetzt, und durch Umkrystallisiren und Kochen mit Blutkohle reinigt; 3 Pfund äpfelsauren Kalks lieferten so 15 Unzen blendendweisser Bernsteinsäure.

Dessaigne fand, dass im Sommer durch rohen Käse und Kalk die Lösungen folgender Stoffe in etwa 4 Wochen in $\overline{Suc}\,\dot{Ca}$ verwandelt werden: zweifach

äpfelsaurer Kalk, asparaginsaures Kali, fumarsaurer Kalk, maleinsaurer Kalk, aconitsaurer Kalk, Asparagin. Auch der noch nicht isolirte Stoff in den Saamen der Leguminosen, der sich während der Keimung in Asparagin umwandelt, liefert bei seiner Gährung $\overline{\text{Suc}}$. Nach diesen Thatsachen zu urtheilen ist die Bernsteinsäuregährung eine der häufigst vorkommenden.

Die reine Bernsteinsäure krystallisirt in farb- und geruchlosen Krystallen, löst sich in Alkohol und Wasser, fast nicht in Aether, schmilzt bei 180^0 und siedet bei 235^0. Durch öftere Sublimation verliert sie Wasser und geht in ein Anhydrid über. Dieses ist weiss und schmilzt bei 145^0. Mit wasserfreier SO^3 bildet die $\overline{\text{Suc}}$ eine gepaarte Säure. Sie ist eine der beständigsten organischen Säuren, indem sie durch Chlor und Salpetersäure nicht zerstört wird. Ihre Salze sind theils löslich, theils unlöslich, in neutraler Lösung werden sie durch Eisenoxydsalze gelbroth gefällt. Durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird aus ihren Salzen die Bernsteinsäure sublimirt.

Das *Sal succini volatile*, welches als Arzneimittel angewandt wird, ist die mit etwas brenzlichem Oel versehene Säure. Der bernsteinsaure Kalk liefert durch Destillation das *Succinon*, das noch nicht genau erforscht ist. Der $\overline{\text{Suc}}$ Methyläther ist krystallinisch und schmilzt bei 20^0; das $\overline{\text{Suc}}$ Aethyloxyd stellt eine farblose ölige Flüssigkeit dar von 1,03 spec. Gew. und siedet bei 204^0. — Auch eine Amid- und Imidverbindung der Bernsteinsäure ist dargestellt.

5. Korksäure, *Acidum subericum* $C^8H^6O^3 + HO$.

Diese Säure, die zuerst aus Kork oder Rinde überhaupt durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten wurde, gewinnt man am besten aus Stearin- oder Margarinsäure durch Kochen mit Salpetersäure (neben Bernsteinsäure). Sie krystallisirt in weissen Körnern, ist geruchlos, schwach sauer, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, sublimirbar. Auch in Aether ist sie leicht löslich, (Hauptunterschied von der Bernsteinsäure). Ihre Salze schmecken salzig, und werden durch Säuren gefällt, indem sich Korksäure abscheidet. Durch Destillation des korksauren Kalks erhält man die angenehm riechende Flüssigkeit Suberon C^8H^7O.

6. Zuckersäure. $C^6H^4O^7 + HO$. (Heintz).

Wird aus den Zuckerarten, mit Ausnahme des Milchzuckers, durch Salpetersäure bereitet und stellt im reinen Zustand eine farblose, amorphe harte Masse dar, die stark sauer und nicht flüchtig ist. Ihre Alkalisalze sind meist durch überschüssige Säure sauer und leicht löslich, ihre Verbindungen mit den übrigen Metalloxyden schwer löslich. An der Luft geht ihre Lösung beim Erwärmen leicht in eine Art Humus über.

7. Schleimsäure $C^6H^4O^7 + HO$.

Diese der Zuckersäure isomere Säure erhält man aus Pflanzenschleimen oder Milchzucker durch Salpetersäure. Sie ist ein weisses, fein krystallinisches Pulver, das durch längeres Erhitzen bis 100^0, ohne Veränderung der Zusammensetzung, andere Eigenschaften erhält (Paraschleimsäure), namentlich leichter löslich in Wasser und löslich in Alkohol wird. Die meisten schleimsauren Salze sind schwer löslich. Bei der trockenen Destillation sublimirt sich aus der $\overline{\text{Muc}}$ die

Brenzschleimsäure, welche geruchlos, farblos, krystallinisch und stark sauer ist, und aus $C^{10}H^3O^5$ besteht. Nach Hagen ist die Schleimsäure zweibasisch.

8. Milchsäure $C^6H^5O^5+HO$. (Symb. $\bar{L}$, *Acidum lacticum*).

Sie erzeugt sich in grösster Menge bei gewissen Gährungsprocessen einiger Kohlenhydrate, namentlich des Milchzuckers, Stärkmehls und Inosits, beim Sauerwerden verschiedener Pflanzenstoffe, so von gekochten Gemüsen, von Kohl (Sauerkraut), Reis, in der Lohe (sogenannte Nancysäure), von Mehlkleister. Im Thierkörper findet sie sich im Fleisch, wenigstens zuweilen im Magensaft, nach Einigen auch im Harn und im Blut. Häufig trifft man sie bei ihrem natürlichen Vorkommen von $\bar{Bu}$t begleitet, in welche sie durch Gährung leicht übergeht. Engelhard zeigte, dass die aus Fleisch erhaltene $\bar{L}$ gewisse Verschiedenheiten von der aus Zucker dargestellten darbietet, namentlich im Wassergehalt der entsprechenden Salze. So enthält das Zinksalz der gewöhnlichen $\bar{L}$ 18% (3 At.) HO, und verliert dieses leicht bei 100°; dagegen besitzt das ZnO-Salz aus der Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) nur 12%, und gibt dieselben bei 100° nur allmählig ab. Heintz fand im Magensaft die gewöhnliche $\bar{L}$. — Man hatte behauptet, dass die sogenannte Igasursäure aus den Strychnosarten mit der $\bar{L}$ identisch sey; Marsson aber zeigte, dass sie mit $\acute{Ca}$ und $\dot{Zn}$ unkrystallisirbare Salze liefert und von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, was einen wesentlichen Unterschied von der $\bar{L}$ bedingt.

Man bereitet sie mit Vortheil nach folgender Methode (Bensch): 6 Pfund Rohrzucker und 1/2 Unze Weinsäure werden in 26 Pfund siedenden Wassers gelöst, einige Tage stehen gelassen, dann mit etwa vier Unzen faulen Käses versetzt, welche in 8 Pfd. abgerahmter Milch vertheilt worden waren; endlich werden noch 3 Pfund Kreide beigefügt. So bleibt die Mischung unter täglichem Umrühren bei 30° etwa 10 Tage stehen, nach welcher Zeit sie zu einem krystallinischen Brei von milchsaurem Kalk erstarrt. Sie wird dann mit 20 Pfund siedenden Wassers und 1/2 Unze Kalk eine halbe Stunde gekocht und durch einen Spitzbeutel filtrirt. Das Filtrat wird zur Syrupsdicke eingedampft und etwa 4 Tage stehen gelassen, wo der milchsaure Kalk auskrystallisirt, den man mehrmals mit kaltem Wasser umrührt und auspresst. Das ausgepresste Salz wird in seinem doppelten Gewicht kochenden Wassers gelöst und der Lösung auf je ein Pfund ausgepressten Salzes 3 1/2 Unze Schwefelsäure zugesetzt, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist. Man filtrirt sogleich vom Gyps ab, und siedet das Filtrat mit 1 3/8 Pfund kohlensauren Zinkoxyds auf je 1 Pfd. angewandter SO^3, 1/4 Stunde lang. Dann wird kochend filtrirt, und das aus dem Filtrat anschiessende milchsaure Zinkoxyd durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender SO^3 befreit. Durch SH kann aus der Lösung des letztgenannten Salzes (in heissem Wasser) alles Zink ausgefällt werden. — Lässt man obiges Gemisch länger als 10 Tage stehen, so schreitet die Gährung weiter, die Masse wird dünnflüssig und zuletzt vollständig in buttersauren Kalk umgewandelt.

Eine interessante künstliche Bildung der $\bar{L}$ aus den Elementen des Acetaldehyds und der Blausäure mittelbar, unmittelbar aus der Zersetzung des Alanis mit NO^3 hat Strecker beschrieben (s. Alanin). Diese Entstehungsweise, sowie das leichte Zerfallen der $\bar{L}$ in Acetaldehyd, CO und HO machen es wahrscheinlich, dass dieselbe eine gepaarte Verbindung von Acetaldehyd und Ameisensäure ist, wie die früher beschriebene Mandelsäure eine Paarung von Benzaldehyd (Bittermandelöl) und $\bar{F}$ darstellt.

Die reinste und stärkste Milchsäure stellt einen farb- und geruchlosen, aber

scharf sauren Syrup dar von 1,21 spec. Gew., der an der Luft Wasser anzieht, mit diesem wie mit Alkohol sich in allen Verhältnissen mischt, auch in Aether sich löst, und selbst bei — 24⁰ noch nicht fest wird. Bei 100⁰ ist sie reines Hydrat, welches bei 130⁰ zu Anhydrid wird. Letzteres ist amorph, gelblich, stark bitter, leicht schmelzbar; bei längerer Berührung mit Wasser geht es allmählig wieder in Milchsäure(hydrat) über. Wird das Anhydrid bis 250⁰ erhitzt, so liefert es ein festes Sublimat und zwei Flüssigkeiten; ersteres wurde Lactid genannt, krystallisirt in schneeweissen rhomboidalen Tafeln, ist geruchlos, schwach sauer, und ist $C^6H^4O^4$ d. h. Milchsäurehydrat weniger 2 At. Wasser. Es schmilzt bei 107⁰ und sublimirt bei 250⁰; mit Ammoniakgas erzeugt es das Lactamid ($C^6H^7NO^4$). Durch Wasser geht das Lactid allmälig in Anhydrid und später in Milchsäurehydrat über. Die zwei Fluida, welche neben Lactid überdestilliren, sind nach Pélouze Aceton, das bei 100⁰ aus dem Destillat ausgetrieben werden kann, und Lacton $C^5H^2O^2$, eine ölartige aromatische Flüssigkeit, die sich in Wasser wenig löst; nach Engelhard aber Acetaldehyd und wasserhaltige $\bar{L}$, neben Citraconsäure (s. Citronensäure). — Wird Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit einer Chlormischung destillirt, so erhält man zuweilen Acetaldehyd, später Chloral und Chloroform.

Die Milchsäure löst phosphorsauren Kalk mit Leichtigkeit, welche Eigenschaft wohl für die Theorie der Ernährung nicht unwichtig ist; sie macht den Käsestoff gerinnen (Dickwerden der Milch).

Ihre Salze sind der Mehrzahl nach in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich, alle in Aether unlöslich; in kochendem Wasser lösen sich viele derselben. Bei 100⁰ verlieren sie ihr Krystallwasser, und können dann zum Theil noch bis 200⁰ erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Ihre krystallisirten Salze sind luftbeständig. Einige halten die $\bar{L}$ für eine zweibasische Säure.

Das milchsaure Eisenoxydul erhält man, wenn milchsaures Ammoniak mit Eisenchlorür und Weingeist versetzt wird; nach 24 Stunden hat es sich krystallisirt abgesetzt. Auch aus milchsaurem Baryt lässt es sich durch Eisenvitriol gewinnen. Aus Wasser krystallisirt es in grossen hellgelben, aus Weingeist in feinen weissen Nadeln. In heissem Wasser ist es leicht löslich; die Lösung reagirt sauer und färbt sich an der Luft bald braun. Das trockene Salz ist luftbeständig. Es ist ein sehr zweckmässiges, mildes Eisenpräparat.

Das milchsaure Zinkoxyd krystallisirt in schief abgestumpften vierseitigen Säulen, löst sich in 58 Theilen kalten und 6 Theilen kochenden Wassers, und enthält im lufttrockenen Zustand 3 At. Wasser. Man bedient sich der Darstellung dieses Salzes zuweilen, um bei Vermuthung von $\bar{L}$ diese nachzuweisen (Mikroscop). Pélouze hat eine andere Erkennungsweise vorgeschlagen, die darauf beruht, dass die $\bar{L}$ mit Kupferoxyd und Kalk ein in Wasser leicht lösliches Salz bildet, dessen Lösung durch überschüssiges Kalkhydrat nicht vollständig gefällt wird. Mit vielen organisch-sauren Kupfersalzen findet ein solches Verhalten nicht statt, wohl aber bei Gegenwart von Zucker und mehreren anderen organischen Stoffen. Strecker beanstandete später diese Methode, während sie Berzelius bestätigt fand.

Die Frage über das Vorkommen der Milchsäure im Thierorganismus ist besonders auf Liebig's Veranlassung neuerer Zeit gründlich erörtert worden. Früher hatte man vielfach, bloss auf eine saure Reaktion thierischer

Flüssigkeiten hin, geradezu $\bar{L}$ in denselben angenommen. Liebig konnte sie im Harne so wenig als im Blute finden, dagegen traf er sie in reichlicher Menge in der Fleischflüssigkeit. Lehmann wies sie im Magensaft nach. Ueber die Leichtigkeit, womit Kohlenhydrate in Berührung mit feuchten thierischen Häuten in Milchsäure übergehen, ist kein Zweifel mehr; ob sie aber bei der Verdauung immer darein übergeführt werden, ist erst noch zu entscheiden. Die Selbstsäuerung der Milch rührt, wie bei dieser schon gezeigt worden, immer von $\bar{L}$ her, die sich auf Kosten des Milchzuckers darin erzeugt.

9. Aepfelsäure $C^4H^2O^4 + HO$ (oder $C^8H^6O^{10}$).

Die von Scheele neben vielen anderen Säuren entdeckte Aepfelsäure ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren, deren Vorkommen im Thierreiche noch zweifelhaft ist (nach einigen in den Ameisen neben $\bar{F}$). Künstlich hat man sie aus anderen Stoffen nur sehr selten erhalten können (z. B. aus Asparagin). In reichlichster Menge, aber fast immer von anderen Pflanzensäuren begleitet, tritt sie in manchen unreifen fleischigen Früchten, z. B. den Aepfeln, dann in den Vogelbeeren, in den Beeren der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders auf, auch im Hauslauch und in den Stengeln der Rhapontik; mehr untergeordnet und neben anderen Säuren, hauptsächlich neben der ihr isomeren Citronensäure, wurde sie in den Zwetschgen, Kirschen, Johannisbeeren, Himbeeren, Stachelbeeren aufgefunden. Ueberall bei ihrem natürlichen Vorkommen ist sie von Alkalien oder Kalk begleitet, und sie scheint damit um so mehr gesättigt zu werden, je mehr die Frucht ihrer Reife entgegenrückt (vgl. S. 93). In dem Asparagin ist sie desoxydirt und mit NH^2 verbunden vorhanden. Eine Menge von Säuren, welche eine Zeit lang für eigenthümlich gehalten wurden, scheinen nur unreine $\overline{Mal}$ gewesen zu seyn, so die Menispermsäure, Achilleasäure, Euphorbiasäure, Tanacetsäure, vielleicht auch die Pilzsäure und Tabacksäure.

Am zweckmässigsten stellt man sie aus den Vogelbeeren auf folgende Art dar: der geklärte Saft der letzteren wird in einem zinnernen Kessel zum Sieden erhitzt, hierauf durch allmähligen Kalkzusatz nahezu gesättigt, und noch längere Zeit gekocht, wobei sich der äpfelsaure Kalk als ein körniges Pulver absetzt. Dieses wird gesammelt, mit kaltem Wasser gut gewaschen, dann warm mit wässeriger Salpetersäure vermischt und noch warm filtrirt, worauf beim Erkalten zweifach äpfelsaurer Kalk anschiesst; derselbe wird in heissem Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, und der gutgewaschene Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das entstehende Schwefelblei trägt zur Reinigung wesentlich bei, indem es Farbstoffe mit niederschlägt (Liebig).

Die reine Aepfelsäure ist gewöhnlich eine dicke Flüssigkeit, zuweilen krystallinisch. Sie zerfliesst an der Luft, ist auch in Alkohol leicht löslich und sehr sauer. Durch Kalkwasser oder Chlorcalcium wird sie nicht gefällt, wohl aber wenn noch Alkohol zugemischt wird. Ihr Bleisalz ist frisch gefällt weiss und käsig, krystallisirt aber bei längerer Berührung mit der überstehenden Flüssigkeit in farblosen vierseitigen Säulen; es schmilzt in siedendem Wasser und schiesst beim Erkalten wieder an. Viele äpfelsauren Salze sind gummiartig oder zerfliesslich, einige Neutralsalze, z. B. mit Kupferoxyd, noch gar nicht dargestellt.

Beim Erhitzen bis auf 150⁰ verliert die $\overline{Ma}$ Wasser, und es bleibt ein krystallinischer Rückstand, die wasserhaltige Fumarsäure. Erst bei 176⁰ zerfällt

auch ein Theil der letzteren, indem Wasser und Maleinsäure überdestilliren (Pélouze).

Durch Gährung wird die Aepfelsäure zu $\overline{\text{Suc}}$ (s. diese), nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\,(C^8H^6O^{10})}_{3\ \text{Apfelsäure}} = \underbrace{2\,(C^8H^6O^8)}_{2\ \text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{4\,CO^2 + 2\,HO}_{4\,CO^2 + 2\,HO.}$$

Die Bildung von Essigsäure neben der $\overline{\text{Suc}}$ wurde von Liebig nachgewiesen. Bei zu viel Ferment entwickelt sich neben CO^2 auch H; dann findet sich wenig $\overline{\text{Suc}}$ neben viel $\overline{\text{But}}$ und einem nach Aepfeln riechenden Fermentol.

10. Fumarsäure $C^4HO^3 + HO$. ($\overline{\text{Fum.}}$)

Sie bildet sich auf die eben geschilderte Weise aus der Aepfelsäure, indem diese 1 At. Wasser verliert. Aber sie wird auch von der Natur erzeugt, so in *Fumaria officinalis* (daher ihr Name), in *Glaucium luteum*, in den Flechten (Pfaff's Flechtensäure). Sie krystallisirt, schmeckt schwach sauer und wird bei 175 — 200⁰ zu Maleinsäure. In Wasser ist sie schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich. Sie ist eine sehr beständige Säure. Ihre Salze erhält man nach Rieckher am besten, indem man die essigsaure Basis mit der $\overline{\text{Fum}}$ und Wasser erwärmt und abdunstet, wobei die $\overline{\text{A}}$ ausgetrieben wird. Das fumarsaure Bleioxyd ist auch in kochendem Wasser löslich, schmilzt aber nicht darin (wie das entsprechende $\overline{\text{Ma}}$salz). Silberlösungen werden von den fumarsauren Salzen fast so empfindlich, wie durch Chlorwasserstoffsäure, gefällt.

Der $\overline{\text{Fum}}$Kalk liefert durch Gährung ebenfalls $\overline{\text{Suc}}$.

11. Maleinsäure, Mafursäure (Berzelius) $C^4HO^3 + HO$.

Sie ist sowohl der Fumarsäure als der nachher zu besprechenden Aconitsäure isomer. In der Natur ist sie bis jetzt nicht gebildet angetroffen worden, sondern durchaus nur durch Erhitzen der Aepfel- oder Fumarsäure zu gewinnen (bei 175 — 200⁰). Sie geht bei deren trockener Destillation in weissen Dämpfen über, welche sich in dem mit-verdampfenden Wasser verdichten, und durch dessen Abdunsten Krystalle liefern. Durch Erhitzen bis 160⁰ kann aus diesen das Anhydrid der Maleinsäure dargestellt werden, welches weiss ist und bei 176⁰ sublimirt. Die wasserhaltige Maleinsäure krystallisirt, schmeckt scharf sauer mit widrigem Nachgeschmack, ist in Wasser leicht löslich, und kann durch längeres Schmelzen wieder in die nichtflüchtige Brenzäpfelsäure, nämlich Fumarsäure, umgewandelt werden. Sie unterscheidet sich von dieser durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser. Das maleinsaure Bleioxyd ist frisch gefällt käseartig, wird aber nachher von selbst zu krystallinischen Schuppen.

12. Weinsteinsäure, Weinsäure, $\overline{\text{T}}$ (acid. tartaricum), auch Dextroracemsäure. $C^8H^4O^{10} + 2\,HO$ oder $C^4H^2O^5 + HO$.

Selten kommt diese Säure frei, dagegen gewöhnlich als saures Kalisalz, zuweilen auch an Kalk gebunden in der Natur vor, und zwar in verschiedenen Pflanzen, z. B. in Tamarinden, Ananas, Gurken, in manchen Knollen und Wurzeln, hauptsächlich aber in dem Saft der Weinbeeren. Sie wird immer aus dem Wein erhalten, aus dem sich ihr saures Kalisalz (der Weinstein) um so reich-

licher ablagert, je mehr sich in ersterem Alkohol erzeugt. Der rohe Weinstein, wie er sich in den Weinfässern ansammelt, enthält neben dem sauren Kalisalz, besonders noch Kalksalz, Hefentheilchen und Farbstoff. Seine Reinigung geschieht, indem man ihn pulvert und mit viel Wasser auskocht. Beim langsamen Erkalten scheiden sich reinere Weinsteinkrystalle *über* dem Absatz von Hefe und anderen Unreinigkeiten aus, daher man jene Weinsteinrahm genannt hat. Durch neues Sieden derselben mit Wasser, Thon und Kohle werden sie noch weiter gereinigt und dann an der Sonne gebleicht. Jetzt kocht man sie mit Wasser unter so langem Kreidezusatz, als noch Aufbrausen erfolgt; es fällt weinsaurer Kalk nieder, und neutrales $\overline{T}\,KO$ bleibt in Lösung, das man auf wohlfeile Art durch Chlorcalcium ebenfalls in $\overline{T}\,\dot{C}a$ verwandeln kann. Letzteren zersetzt man durch Schwefelsäure, scheidet den Gyps ab, und reinigt die Weinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren. Wird sie in Wasser gelöst, welchem Salzsäure zugefügt ist, so darf Chlorbaryum keine Fällung hervorbringen, sonst enthält sie Schwefelsäure.

Es wurde schon mehrmals eine künstliche Erzeugung von $\overline{T}$ behauptet, z. B. bei der Zersetzung des Kohlenoxydkaliums, bei jahrelangem Aufbewahren des Citronensaftes, beim Auflösen von Schiessbaumwolle in Kali, aber noch nie unzweifelhaft erwiesen.

Die Weinsäure krystallisirt in vierseitigen Säulen, zuweilen auch in tafelförmigen sechsseitigen Prismen; durch Erwärmen werden diese Krystalle wie der Turmalin polar-elektrisch; an der Luft sind sie unveränderlich, dagegen zersetzt sich ihre wässerige Lösung an der letzteren unter Schimmelbildung. Sie ist geruch- und farblos, von saurem Geschmack. Wenn man sie sich als $C^8H^4O^{10} + 2HO$ denkt, so kann sie als gepaarte Verbindung von

1 At. Essigsäurehydrat $C^4H^3O^3 + HO$
2 At. Kleesäure . $C^4 \quad O^6 + 2HO$

$$C^8H^3O^9 + 3HO = C^8H^4O^{10} + 2HO.$$

angesehen werden; in der That zerfällt sie nun auch durch Erhitzen mit Kalihydrat in diese beiden Säuren. — Die wasserhaltige $\overline{T}$ löst sich in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser, auch leicht in Alkohol; sie gehört zu den stärksten organischen Säuren und hat eine ganz auffallende *Neigung, saure Salze* und *Doppelsalze* zu bilden.

Sowohl die Weinsäure als ihre Salze lenken in ihrer wässerigen Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach *rechts* ab (daher sie auch *Dextro*racemsäure) genannt worden ist.

Ihre *Veränderungen durch die Hitze* sind besonders eigenthümlich; sie ist nicht flüchtig, verliert bei 130⁰ ihr Hydratwasser und stellt dann ein *Anhydrid* dar. Dieses ist eine weisse poröse Masse, welche in Wasser und Alkohol nicht löslich ist, und an sich keine Verwandtschaft zu Basen zeigt, durch längere Berührung mit Wasser aber wieder in gewöhnliche $\overline{T}$ übergeht. Dieses Anhydrid (von *Frémy* Tartrylsäure genannt) scheint als Paarling mit der gewöhnlichen, hydratischen $\overline{T}$ in verschiedenen Verhältnissen sich verbinden, und so eigenthümliche neue Säuren darstellen zu können:

α. Tartralsäure, d. h. 3 At. wasserhaltiger $\overline{T}$ + 1 Anhydrid.
β. Tartrêlsäure, „ 1 „ „ „ + 1 „
γ. Tartrilsäure, „ 1 „ „ „ + 2 „ (Berzelius).

Alle diese Säuren werden allmählig beim Erhitzen von wasserhaltiger $\overline{T}$ im Oelbad erzeugt, und gehen zuletzt in das reine Anhydrid oder die Tartrylsäure

über (Frémy). Ihr Sättigungsvermögen richtet sich nach den Aequivalenten von wasserhaltiger $\bar{T}$, die sie enthalten, wobei das Anhydrid nicht in Anschlag kommt. So sättigen z. B. 4 At. der $\bar{T}$, wie sie in der Tartralsäure vorkommen, nur 3 At. Basis, weil nur 3 At. gewöhnlicher $\bar{T}$ darin vorhanden sind, und das eine At. Anhydrid keine Säure, sondern ein blosser Paarling ist. — Uebrigens sind an den Angaben von Frémy über diese Säuren neuester Zeit von Laurent und Gerhardt Ausstellungen gemacht worden.

Nach ihnen erzeugt sich durch Erhitzen der $\bar{T}$ bis 170^0 zuerst die Metaweinsäure, welche der $\bar{T}$ isomer, gummiähnlich, durchsichtig und sehr zerfliesslich ist; ihre sauren KO und NH^4O-Salze sind leicht löslich. Setzt man das Schmelzen längere Zeit fort, so erzeugt sich die Isoweinsäure, deren neutrale Salze den sauren weinsauren isomer seyn sollen. Erhitzt man so lange als Wasser fortgeht, so entsteht die Isotartridsäure oder das Tarteranhydrid, welche also der wasserfreien $\bar{T}$ gleich (oder isomer?) wäre.

Durch die trockene Destillation der $\bar{T}$ erhält man Brenztraubensäure und durch Erhitzen des Weinsteins Brenzweinsäure; beide Pyrosäuren sollen nach der Traubensäure, die sie ebenfalls liefert, abgehandelt werden. Beim Verkohlen an der Luft riecht die Weinsteinsäure gerade wie verbrennender Zucker. Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Ameisensäure.

Man bedient sich der $\bar{T}$ zu Brausepulvern (Mischungen von trockenem doppeltkohlensaurem Natron und fester $\bar{T}$, die, in Wasser geworfen, reichlich Kohlensäure entwickeln); dann als Reagens und in der Zitzdruckerei.

Die weinsteinsauren Salze: Viele derselben sind in Wasser löslich, die mit den alkalischen Erden aber unlöslich, dagegen löslich in freier $\bar{T}$. In Salzsäure und Salpetersäure sind alle löslich. Gewisse weinsaure Salze, z. B. Eisenoxyd oder Manganoxydul werden durch Alkalien nicht gefällt, von welchem Verhalten zuweilen die analytische Chemie Nutzen zieht (z. B. bei der Trennung von Eisen und Titan). Sehr bezeichnend für die $\bar{T}$ ist ihr saures Kalisalz, welches in freier $\bar{T}$ sehr wenig löslich ist; dagegen löst sich dasselbe in Alkalien oder Mineralsäuren. Der weinsaure Kalk ist in freier $\bar{T}$ und auch in Salmiak löslich (Unterschied von der Traubensäure). Alle $\bar{T}$-Salze geben bis 200^0 erhitzt den Geruch des verbrennenden Zuckers. — Keine Pflanzensäure liefert so viele Arzneimittel als die $\bar{T}$: man kann ihre Salze in gewöhnlicher Weise oder aber als Verbindungen einer zweibasischen Säure betrachten und beide Ansichten sind leicht in einander überzuführen, wenn man nur festhält, dass bei der letzteren Ansicht das Atom der $\bar{T}$ doppelt so gross genommen wird als nach der ersteren.

Neutrales weinsaures Kali: $\bar{T}KO$ (oder $\bar{T} + 2\,KO$ nach der zweibasischen Ansicht). *Tartarus tartarisatus.* Wird durch Sättigen von reinem Weinstein mit $\ddot{C}KO$ erhalten, und schiesst dann in schönen, in Wasser leicht, in Weinstein schwer löslichen Krystallen an. Aus seiner Lösung fällen die meisten Säuren Weinstein. Nach Berlin besteht es aus $2\,KO + C^8H^4O^{10} + HO$; dieses Wasseratom entweicht erst bei 180^0. Dient zur Entsäuerung der Rheinweine (Liebig.) (vgl. 186).

Saures weinsteinsaures Kali, Weinstein (*Cremor* oder *Crystalli tartari*). $\bar{T}KO + \bar{T}HO$. Dieses bekannte Salz, aus welchem alle anderen weinsauren Salze mittelbar oder unmittelbar erhalten werden, schlägt sich aus den

Weinen nieder, weil es durch deren Alkoholgehalt unlöslich geworden ist (siehe S. 185). Das Verfahren bei seiner Reinigung wurde oben bei der Weinsäure besprochen. Seine rhombischen, luftbeständigen Krystalle lösen sich in 200 Theilen kalten, dagegen schon in 15 Theilen heissen Wassers und leicht in verdünnten Mineralsäuren. Sie reagiren und schmecken sauer, und lassen sich auch als $\bar{T} + \frac{KO}{HO}$ betrachten ($\bar{T}$ als $C^8H^4O^{10}$); in Alkohol sind sie unlöslich. Durch Verkohlen liefern sie ein Gemenge von $\ddot{C}KO$ und Kohle, den sogenannten schwarzen Fluss, dessen man sich mit Vortheil zur Reduktion von Metalloxyden, sowie zur Bereitung von doppeltkohlensaurem Kali bedient. 4 Th. Weinstein mit 2 Th. Salpeter verpufft, geben den weissen Fluss, der aus kohlensaurem Kali, zuweilen mit Spuren von Cyankalium, besteht.

Der reine Weinstein soll ganz weiss aussehen, in 200 Theilen kalten Wassers sich vollständig lösen; in seiner salpetersauren verdünnten Lösung dürfen durch salpetersaures Silberoxyd oder Chlorbarium keine Niederschläge entstehen. Uebrigens haben sehr kleine Mengen von schwefelsauren Salzen darin für den Arzneigebrauch keinen Nachtheil. Die Menge des etwa beigemengten weinsauren Kalks ermittelt man am besten durch Verkohlung, Ausziehen des kohlensauren Kalis mit Wasser und der ungelösten Masse mit Salzsäure; diese löst dann den Kalk auf, der durch Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt werden kann. — Für die Färberei erzeugt man aus Weinstein gewisse Doppelsalze, wie mit Eisenoxyduloxyd, Thonerde u. A. Auch benützt man den Weinstein beim Verzinnen des Kupfers.

Cremor tartari solubilis der französischen Pharmacopöe wird bereitet, indem man 47 Theile Weinstein und 15 Theile Borsäure in siedendem Wasser löst und bei mässiger Hitze zur Trockenheit eindampft. Er stellt dann eine weisse, amorphe, säuerliche Masse dar, die in kaltem Wasser sich leicht löst und aus $\bar{T}KO + \bar{T}BO^3$ zu bestehen scheint, in welcher also die Borsäure die Rolle einer Basis übernommen hätte. [1]) Bis 250⁰ erhitzt erleidet die $\bar{T}$ darin eine Veränderung, indem aus ihr 2 At. Wasser austreten (siehe Brechweinstein). Die Borsäure wird durch Weinstein viel löslicher, und umgekehrt der Weinstein durch die BO^3; waltet letztere in der Verbindung vor, so lässt sie sich durch Alkohol ausziehen.

Boraxweinstein, *Cremor tartari boraxatus,* wie er hauptsächlich in Deutschland officinell ist, unterscheidet sich von dem vorgenannten Salze dadurch, dass er statt Borsäure: borsaures Natron (Borax) enthält; er ist eine Mischung von Weinstein und Borax und wird durch Abdampfen einer heissen Lösung beider Salze gewonnen; das Abdampfen muss so lange geschehen, bis er nicht blos glasig aussieht, sondern in ein weisses Pulver zerfallen ist. Er ist amorph, schmeckt sauer bitterlich und zerfliesst an der Luft; in Wasser löst er sich leicht, und dient wie fast alle weinsauren Alkalien als kühlend-auflösendes Arzneimittel.

Tartarus ammoniatus (sogenannter auflöslicher Weinstein) ist $\bar{T}KO + \bar{T}NH^4O$ + aq., und wird durch Sättigen von Weinstein mit Ammoniak bereitet. Er krystallisirt in sechsseitigen rhombischen Säulen und verwittert an der Luft unter Verlust von Wasser und Ammoniak. Er muss sich in zwei Theilen kalten Wassers lösen; seine Lösung reagirt neutral.

[1]) Bekanntlich ist die BO^3 eine schwache Säure, die auf Curcumapapier sogar alkalisch reagirt.

Das neutrale weinsaure Natron krystallisirt in farblosen Säulen und ist in Wasser leicht löslich; ebenso das saure NaO-Salz, daher man durch $\overline{T}$ die Kalisalze von denen des Natrons unterscheiden kann. Das *Sal Seignetti* ist ein Doppelsalz von $\overline{T}KO + \overline{T}NaO$ (und 8 At. Wasser). Man erhält es durch Sättigen von Weinstein mit Soda; es krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, schmeckt mild salzig, kühlend, ist leicht löslich, und verwittert nur wenig. Es ist officinell.

Der neutrale $\overline{T}$ CaO findet sich in vielen Pflanzensäften, besonders in der Weintraube, und bildet daher die häufigste Verunreinigung des Weinsteins. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, in 600 Th. heissen Wassers löst er sich; durch freie Säuren wird er leicht gelöst.

Weinsaures Eisenoxyduloxyd-Kali, Eisenweinstein wird durch Kochen von Eisenoxydhydrat oder Erwärmen von Eisenfeile mit Weinstein und Wasser erhalten. Im letzteren Falle erhält man gewöhnlich ein unreineres Präparat, da, wenn es gleichförmig schwarz geworden ist, zu Kugeln geformt, getrocknet und zu den Stahlbädern verwendet wird. Auch wenn man das reine Präparat aus Fe^2O^3HO darstellt, enthält es FeO, weil etwas Weinsteinsäure dabei zersetzt wird und reducirend wirkt. Der reine Eisenweinstein ist eine braungelbe, harzähnliche spröde Masse, deren Pulver grüngelb ist und mild eisenartig schmeckt; in Wasser löst er sich leicht und vollständig, während die Stahlkugeln meist nur zu $^2/_3$ sich lösen.

Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, besteht aus $\overline{T}KO + \overline{T}\overline{Sb^2 O^3}$ + aq. Er ist demnach ein basisches Salz, gemäss dem Gesetz, dass in einem neutralen Salze so viele Atome Säure vorhanden seyn sollen, als die Basis O-Atome enthält. (Das neutrale Salz $\overline{T}KO + \overline{T}^3Sb^2O^3$ existirt auch, ist aber nicht officinell, und soll am Schlusse des Brechweinsteins beschrieben werden.)

Man bereitet den Brechweinstein, indem man 5 Theile gereinigten und gepulverten Weinsteins mit vier Theilen reinen Antimonoxyds und 6 Theilen Wasser digerirt, nachher noch 30 Theile Wasser zusetzt, $^1/_2$ Stunde lang kocht und heiss filtrirt; beim Erkalten schiesst er dann in farblosen Krystallen an. Auf dem Filter bleiben weinsaurer Kalk und überschüssig zugefügtes Sb^2O^3 zurück.

Er krystallisirt in rhombischen Octaëdern, ist geruchlos, schmeckt süsslich, hintennach eckelhaft und löst sich in 14 Theilen kalten, zwei Theilen kochenden Wassers. Er wirkt in kleinen Dosen brechenerregend, in grösseren giftig; auf die Haut eingerieben erzeugt er einen Pustelausschlag. An der Luft werden die Krystalle porcellanartig und zerfallen dann sehr leicht; Säuren und Alkalien haben grosse Neigung in seiner Lösung Niederschläge hervorzubringen; diese bestehen bei Säuren: aus Weinstein und basischem Antimonoxydsalz, bei Alkalien aus $Sb^2O^3 + HO$. —

Die wässerige Lösung des reinen Brechweinsteins wird durch kleesaures Ammoniak, Chlorbarium und Silberlösung nicht verändert. Auf Arsen wird er am besten in folgender Weise geprüft: Man verpufft das Salz mit seinem gleichen Gewicht Natronsalpeter, zieht die Masse dann mit Wasser und etwas Salzsäure aus, und leitet in die Lösung SH; dieser fällt etwaige Spuren von gelöster Antimonsäure rothgelb aus; man unterbricht dann den Gasstrom, reducirt die in der Flüssigkeit vorhandene As^2O^5 zu As^2O^3 vermittelst schwefliger Säure, und lässt hernach wieder SH einströmen; jetzt erst wird das Arsen sogleich durch SH gefällt; der hellgelbe Niederschlag kann dann noch weiter auf As untersucht werden. Wittstein.

Löst er sich in seinem 14fachen Gewicht Wassers nicht auf, so enthält er gewöhnlich Weinstein oder weinsauren Kalk beigemengt.

Bei 100⁰ verliert der Brechweinstein sein Krystallwasser, aber bei 200⁰ gibt er, so wie alle Doppelsalze der $\bar{T}$, die Sb^2O^3 enthalten, noch weitere 2 At. Wasser, wodurch die Säure (und vielleicht auch die Basis) in ihrer Konstitution verändert wird, da dieses Wasser erst aus der Säure gebildet zu werden scheint. Bei den weinsauren Salzen der Alkalien findet dieser Wasserverlust nicht statt, seine Ursache ist also in dem Sb^2O^3 zu suchen, aber schwer zu erklären. Wir übergehen die verschiedenen Theorien hierüber; am wahrscheinlichsten ist wohl die Annahme, dass hier durch die Hitze und bei Gegenwart des Sb^2O^3 die $\bar{T}$ in eine neue Säure übergeführt wird; dagegen ist hiedurch nicht erklärt, warum bei so vielen anderen weinsauren Salzen diese Veränderung in der Hitze nicht erfolgt.

Die Mutterlauge, aus welcher der officinelle Brechweinstein angeschossen ist, gibt durch Verdampfen den neutralen Brechweinstein, welcher auf 1 Sb^2O^3: 3 At. $\bar{T}$ enthält. Nach Knapp erhält man ihn auch, wenn 1 At. des officinellen Brechweinsteins mit 2 At. Weinsteinsäure in siedendem Wasser gelöst und dann zur Syrupsdicke verdunstet wird. Er krystallisirt in farblosen schiefen rhombischen Säulen, welche an der Luft verwittern, bei 100⁰ 5 At. Wasser verlieren und porzellanartig werden. Alkohol fällt aus ihnen gewöhnlichen Brechweinstein und hält $\bar{T}$ zurück. — Ganz ähnliche Doppelsalze mit Antimonoxydsalz, wie das $\bar{T}$ KO, bildet auch das weinsaure Natron, Ammoniak-, Bleioxyd- und Strontiansalz.

Von dem neutralen weinsauren Aethyloxyd ist wenig bekannt. Die Aetherweinsäure krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die geruchlos sind, süsslich sauer schmecken, und an der Luft schnell Wasser anziehen.

13. Traubensäure (*acidum uvicum, paratartaricum, acide lévoracemique*) $\bar{U} + HO + aq$.

Diese Säure, welche lange Zeit geradezu für isomer mit der $\bar{T}$ gehalten wurde, ist bis jetzt nur 2 mal aufgefunden worden, nämlich von Kestner in den Vogesen (daher auch Vogesensäure) und von Whythe in Glasgow. Beidemal wurde südeuropäischer Weinstein im Winter auf $\bar{T}$ verarbeitet, und die neue Säure sogleich entfernt, da sie die Krystallisation der $\bar{T}$ verworren machte. Alle Versuche, sie nachher wieder aufzufinden oder künstlich (etwa aus $\bar{T}$) zu erzeugen, sind bis jetzt misslungen; vielleicht wird sie durch eine gewisse Krankheit der Reben gebildet.

Sie erlangte für die theoretische Chemie dadurch Bedeutung, dass sie das erste sichere Beispiel von Isomerie darstellte, welches die Chemiker kennen lernten. Sie wurde beschrieben als eine der $\bar{T}$ in hohem Grade analoge Säure, welche sich aber von der $\bar{T}$ durch ein Plus von 1 At. HO, sowie durch die Unlöslichkeit ihres Kalksalzes in Salmiak unterscheide.

Pasteur gelang es nun ganz vor Kurzem mit Hülfe des Polarisationsapparats, in der Traubensäure zwei verschiedene Säuren nachzuweisen, wovon die eine nach links, die andere nach rechts ablenkt, und die er daher als *acide lévoracemique* und *acide dextroracemique* von einander unterschied. Die rechts ablenkende lässt sich in keiner Weise von der $\bar{T}$ unterscheiden; die links ablen-

kende ist der letzteren ausserordentlich ähnlich, ausser dass sie links ablenkt und eine kleine Verschiedenheit in der Krystalldysymmetrie zeigt. Bei ihrer Verbindung mit $\overline{T}$ zu der gewöhnlichen $\overline{U}$ gleichen sich dann diese Verschiedenheiten aus. In spec. Gew., Strahlenbrechung, Löslichkeit und Zusammensetzung lassen sich die Salze der links ablenkenden Säure nicht von denen der $\overline{T}$ unterscheiden.

Die Spaltung der gewöhnlichen $\overline{U}v$ in die zwei sie zusammensetzenden Säuren geht bei der Darstellung der Doppelsalze von $\overline{U}v$ Natron-Ammoniak oder Natronkali vor sich; es krystallisirt das Doppelsalz der links ablenkenden Säure getrennt von dem der rechts drehenden heraus. Die Arten der Krystalle unterscheiden sich wie rechts und links oder wie Bild und Spiegelbild, stimmen aber ausser diesem und ihrer Ablenkungsweise vollkommen mit einander überein. Aus dem Bleisalze können die beiden Säuren isolirt erhalten werden; mischt man dann die Lösungen von beiden zusammen, so scheiden sich unter Wärmeentbindung Krystalle der gewöhnlichen $\overline{U}v$ (der kombinirten Säure) aus.

14. Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Beide Brenzsäuren können sowohl aus $\overline{T}$ als aus $\overline{U}$ erhalten werden.

Die Brenzweinsäure $C^5H^3O^3 + HO$ erhält man am besten, wenn pulverisirte $\overline{T}$ mit Bimsstein der trockenen Destillation unterworfen wird (Millon); die Brenzsäure geht neben $\ddot{C}$, $\overline{A}$, Wasser und brenzlichem Oel über, und muss dann noch gereinigt werden; so gewinnt man etwa 7% der Brenzsäure. Sie ist krystallinisch, schmeckt angenehm sauer, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und kann durch Erhitzen mit PO^5 als Anhydrid erhalten werden, als welche sie ein völlig neutrales, geruchloses Oel darstellt, das durch Wasseraufnahme allmählig wieder in die hydratische Säure übergeht (Arppe). Merkwürdigerweise hat man dieselbe Säure aus der Brenzölsäure (Fettsäure im engsten Sinne) durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten (Schlieper).

Die Brenztraubensäure ist im reinsten Zustande eine saure, nachher bitter schmeckende, syrupartige Masse, deren Dämpfe stechend sauer riechen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre meisten Salze existiren in zwei Zuständen, nämlich in einer krystallinischen, und in einer gummiartigen Form (Berzelius). Die letzteren entstehen, wenn bei ihrer Darstellung Wärme in Anwendung gebracht wurde. —

15. Citronensäure, $\overline{Ci}$.

$C^4H^2O^4 + HO$; andere betrachten sie als dreibasische Säure, und geben ihr, wenn sie bei 15^0 krystallisirt erhalten wurde, die Formel $C^{12}H^5O^{11} + 3HO + 2aq$; ihre aus siedender Lösung gewonnene Krystalle sind dann $C^{12}H^5O^{11} + 3HO$; ebenso existirt ein Silbersalz derselben, das aus $C^{12}H^5O^{11} + 3AgO$ zusammengesetzt ist.

Sie ist eine in den säuerlichen Pflanzensäften besonders der Früchte sehr verbreitete Säure, die z. B. in den Citronen, Johannisbeeren, Heidel- und Preisselbeeren, Erdbeeren, Tamarinden, meist neben anderen Säuren, theils frei, theils in Form von Salzen auftritt. Auch in verschiedenen Pflanzen aus der Famile der Rubiaceae ist sie nachgewiesen, z. B. im Krapp, in Richardsonia scabra. Im Thierreich ist sie noch nie aufgefunden, und eben so wenig aus anderen organischen Stoffen künstlich dargestellt worden.

Man bereitet sie am wohlfeilsten aus Citronen- oder Preisselbeerensaft, indem man denselben unter Zusatz von etwas Eiweiss (zur Klärung) aufkocht, dann filtrirt und nahezu siedend mit feingepulverter Kreide sättigt; hierauf soweit einsiedet, bis fast aller citronensaurer Kalk gefällt ist, und den mit siedendem Wasser gewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt.

Die Citronensäure krystallisirt in grossen geraden rhombischen Säulen, die ganz wasserhell und in Wasser äusserst leicht löslich sind. Von allen Pflanzensäuren ist die $\overline{Ci}$ vielleicht diejenige, die am angenehmsten sauer schmeckt. Schon im Eingang wurde bemerkt, dass die aus heisser Lösung auskrystallisirte Säure einen andern Wassergehalt zeige, als die in der Kälte angeschossenen Krystalle. Selbst beim Erwärmen verhalten sich diese beiderlei Krystalle noch verschieden, als ob sie in der That zweierlei Säuren enthielten; aber man kann beide leicht in einander überführen. Uebrigens ist die $\overline{Ci}$ gerade wegen dieser und ähnlicher Verhältnisse ihrer Salze eine der vielbesprochensten, verschiedenst beurtheilten, und wirklich auch eigenthümlichsten organischen Säuren. — Durch oxydirende Einflüsse erzeugt man aus ihr $\bar{A}$ und CO^2 oder CO, besonders beim Schmelzen mit Kalihydrat.

In der Medicin wird sie als kühlendes und antiskorbutisches Mittel, und ferner noch zu den sogenannten Saturationen vielfach benützt. Es sind letztere Flüssigkeiten, die aus kohlensauren Alkalien und Pflanzensäuren bereitet werden, und welche freie Kohlensäure (und etwa noch doppelt kohlensaures Salz) in Lösung enthalten müssen, wenn sie ihren medicinischen Zweck, nämlich ihre Wirkung gegen Verstimmungen der Magenthätigkeit, erzielen sollen. Mohr hat zu ihrer zweckmässigen Bereitung, gegen welche mannigfach gesündigt wird, neuerer Zeit treffliche Winke gegeben, deren Detail aber in die Pharmacie gehört. — In der Technik ist die $\overline{Ci}$ in manchen Fällen für Färber und Zitzdrucker von so bestimmtem Werthe, dass sie durch wohlfeilere organische Säuren nicht ganz ersetzt werden kann.

Seit die citronensaure Magnesia häufig als Abführungsmittel, besonders in Frankreich, angewandt wird, wird die $\overline{Ci}$ mehr als früher mit Weinsäure verfälscht. In Lösungen erkennt man diese Beimischung sogleich durch den Polarisationsapparat, da die $\overline{Ci}$ gar keine Wirkung auf den polarisirten Strahl hat, sogleich aber eine solche zeigt, wenn $\bar{T}$ anwesend ist. Trocken bemerkt man beim Zerdrücken der $\overline{Ci}$ kein elektrisches Licht, das sich bei der Weinsäure zeigt. Ausserdem dient der Geruch beim Verbrennen als Unterscheidungszeichen. Bouchardat. Der citronensaure Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem; daher erhält man durch Kalkwasser in freier $\overline{Ci}$, oder aus citronensauren Salzen mit Chlorcalcium erst beim Kochen einen Niederschlag.

Mit Basen bildet die $\overline{Ci}$ saure, neutrale und basische Salze. Die wasserfreien Neutralsalze (mit stärkerer Basis) zeigen beim Erhitzen bis 200^0 die Eigenthümlichkeit, dass sie $^1/_3$ At. Wasser abgeben, ohne sich gelb zu färben; werden sie nachher mit Wasser zusammengebracht, so nehmen sie dieses Wasser wieder auf. Es war diese Thatsache einer der Hauptgründe, die Lehre von den mehrbasischen Salzen aufzustellen, und die $\overline{Ci}$ als dreibasische Säure zu betrachten; es würde darnach die Säure aus $C^{12}H^5O^{11} + 3\,HO$ bestehen, und selbst noch in ziemlicher Hitze 1 At. HO (von diesen 3 Atomen) zurückhalten, bei 200^0 aber auch dieses abgeben, und zu dem Anhydrid werden. Berzelius, der diese

Liebig'sche Lehre nicht annimmt, stellte sich hingegen diese Verluste von Wasser so vor, dass sie aus den Elementen der Säure selbst entspringen, daher diese nachher nicht mehr $\overline{Ci}$ seye, sondern in die Aconitsäure übergehe. Das citronensaure Silberoxyd erleidet schon unter 100⁰ dieselbe Umänderung, welche die citronensauren Alkalien erst bei 200⁰ erfahren, und Berzelius glaubt daraus dann eine Säure dargestellt zu haben, welche als ein Gemisch von unzersetzter $\overline{Ci}$ und von der neugebildeten Aconitsäure sich betrachten liess. Uebrigens ist die Aconitsäure nicht die einzige, sondern bloss die erste Säure, die durch Erhitzen der $\overline{Ci}$ oder einiger ihrer Salze gewonnen werden kann; später entsteht die Itaconsäure, aus welcher zuletzt die Citraconsäure hervorgeht (Crasso).

16. Die Aconitsäure $C^4HO^3 + HO$.
Syn: Citridinsäure von Baup.

Lässt sich als $\overline{Ci}$ betrachten, aus welcher 1 H und 1 O (als Wasser) ausgetreten sind, und sie entsteht auch, wie wir eben sahen, wirklich aus Ci, wenn man diese so lange erhitzt, bis Retorte und Vorlage sich mit weissen Dämpfen füllen. Leichter aber gewinnt man sie aus dem ausgepressten Saft von *Aconitum-Arten*, in welchem sie an Kalk gebunden, also fertig gebildet vorkommt. Auch die Equisetsäure von Braconnot, die in den Schachtelhalmen neben einem schönen gelben Pigment (*Flavequisetin*) sich vorfindet, ist Aconitsäure. — Sie krystallisirt in farblosen warzenförmigen Körnern, schmeckt angenehm sauer, und lässt sich nicht verflüchtigen (Unterschied von der ihr isomeren Maleinsäure), sondern wird bei 160⁰ zersetzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mit der Fumarsäure ist sie isomer. Ihre Haupteigenschaft ist die, dass ihre Salze mit Blei- und Silberlösungen weisse flockige Niederschläge erzeugen, die weder durch längeres Stehen noch durch Kochen in der Flüssigkeit krystallisirt werden. Sie liefert bis jetzt in der organischen Chemie das einzige Beispiel einer Säure, die zu 3 Atomen mit einem Atom Basis (z. B. KO) sich zu verbinden im Stande ist. Ihr neutrales Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid, was bei dem maleinsauren Ammoniak nicht Statt findet.

Die Itaconsäure (*acide citricique* von Baup) $C^5H^2O^3 + HO$, ist um 1 At. C reicher als die $\overline{Ci}$, muss also bei deren Erhitzen aus mindestens 2 At. $\overline{Ci}$ entstehen, was wieder der Ansicht günstig ist, dass das Atom der $\overline{Ci}$ vervielfacht werden muss. Sie krystallisirt in Octaëdern, schmilzt bei 160⁰, und verflüchtigt sich später, indem sie in wasserfreie Citraconsäure sich umwandelt. Die Itacon- und die Aconitsäure färben beide Eisenoxydlösungen roth. Das itacon- und das citraconsaure Bleioxyd werden bei längerem Stehen oder Erwärmen der Flüssigkeit, in der sie sich gebildet haben, krystallinisch (Unterschied von der Aconitsäure).

Die Citraconsäure (*acide citribique*) ist der Itaconsäure isomer, und entsteht ausser dieser durch blosses Umdestilliren. Sie krystallisirt in vierseitigen Säulen, schmilzt schon bei 80⁰ und verflüchtigt sich vollständig; sie ist leicht löslich. Ihr Anhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist (gerade wie das Anhydrid der Brenzweinsäure.) Die Itaconsäure bildet mit Silberoxyd ein neutrales, in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $C^5H^2O^3 + AgO$, und ausserdem ein saures ebenfalls krystallinisches Salz,

welches bei 100⁰ aus $C^{10}H^5O^7 + AgO$ besteht; durch die Existenz des letzteren Salzes, sowie eines sauren Bleisalzes, wird die Citraconsäure als zweibasische Säure charakterisirt. Die ihr isomere Itaconsäure dagegen liefert keine solche saure Salze, und ist also eine einbasische Säure. — Durch Chlor und Brom haben Plantamour und Cahours sehr eigenthümliche Zersetzungsproducte aus der $\overline{Ci}$ erhalten, so z. B. das Bromoxaform ($C^6HBr^5O^4$), das in schönen Prismen krystallisirt, die Bromotriconsäure etc.

Die Bromotriconsäure $\begin{matrix}C^8H^6O^4\\Br^2\end{matrix}$ lässt sich als eine doppelt gebromte $\overline{But}$ betrachten, konnte bis jetzt aber nicht aus $\overline{But}$ erhalten werden. Sie existirt in einer öligen und einer krystallinischen Form, löst sich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser und bildet zum Theil krystallinische Salze.

Die Mesaconsäure kommt in ihrer procentischen Zusammensetzung mit den beiden Brenzcitronensäuren ($\overline{Itac}$ und $\overline{Citrac}$) völlig überein (Gottlieb),

Sie entsteht, wenn eine verdünnte Lösung der Citraconsäure mit etwa dem sechsten Theil Scheidewasser bis nahe zum Kochen erhitzt wird; nach halbstündigem Erwärmen scheiden sich beim Erkalten porzellanartige Massen aus, welche die neue Säure darstellen; in der Mutterlauge ist Oxalsäure und ein gelber saurer Nitrokörper, welcher auch der Mesaconsäure hartnäckig anhängt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser kann die letztere davon ganz befreit werden. Aus Itaconsäure lässt sich keine Mesaconsäure gewinnen.

Die reine $\overline{Mesac}$ stellt ein lockeres weisses Gewebe von Krystallnadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind, herb-sauer schmecken und auch in Weingeist löslich sind. Bei 208⁰ schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit und wenige Grade darüber sublimirt sie unverändert; ihr Dampf ist stechend, zum Husten reizend. Sie ist zweibasisch wie die $\overline{Citrac}$, der sie überhaupt näher steht als die $\overline{Itac}$.

Die drei vorgenannten Säuren stehen offenbar in einem höchst nahen Zusammenhang. Wird die $\overline{Citrac}$ längere Zeit im Schmelzen (bei 100⁰) erhalten, so geht sie theilweise in $\overline{Itac}$ über (Robiquet); dagegen wird die $\overline{Itac}$ bei der Destillation grossentheils in $\overline{Citrac}$ umgewandelt, aus welcher durch Salpetersäure durch eine Art Contactwirkung die $\overline{Mesac}$ entsteht. Auch eine Umwandlung von $\overline{Mesac}$ in $\overline{Citrac}$ ist von Gottlieb beobachtet worden.

17. Meconsäure $C^{14}H^2O^{12} + 2\,HO$ (bei 100⁰ getrocknet). $\overline{Mec}$.

Ihre Benennung ist von *Meconium* abgeleitet, womit häufig gewisse Opiumsorten bezeichnet werden. Sie scheint durchaus nur von *Papaver* erzeugt zu werden, und wird am besten aus dem Opium bei der Bereitung von dessen Alkaloiden gewonnen (siehe diese). Es fällt nämlich eine reichliche Menge meconsauren Kalks als Nebenproduct ab, den man mit 10 Theilen Wasser anrührt, nicht über 90⁰ erhitzt, und hierauf mit Salzsäure versetzt, bis das Salz gelöst ist; aus der durch ein eisenfreies Filter filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten saurer meconsaurer Kalk. Der letztere wird noch einmal derselben Operation unterworfen, wo zuletzt die reine Säure anschiesst.

Sie bildet farblose Schuppen oder Nadeln, ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, und wird durch längeres Sieden mit Wasser zersetzt, braun und extractartig. In fester

Form verändert sie sich bei 120⁰. Ihr Haupterkennungszeichen ist die Blutfarbe, die ihr Eisenoxydsalze (gerade wie der Schwefelblausäure) ertheilen; selbst die durch Erhitzen aus ihr erhaltenen Säuren zeigen noch diese Reaktion. — Die Formel der $\overline{Mec}$ ist noch nicht sicher festgestellt. — Ihre Salze sind in der Mehrzahl schwer löslich in kaltem Wasser, farblos und leicht krystallisirbar; ihr Eisenoxydsalz ist leicht löslich und schön roth. Ueber ihre Wirkungen auf Thiere ist auch noch Manches aufzuklären; sie scheint aber nicht giftig zu seyn (gegen frühere Annahmen). In dem Mohnsaft wird sie hie und da von grösseren Mengen SO^3 ersetzt. Ihre Eisenreaktion ist von praktischem Werthe zur Ausmittlung der Opiumvergiftung (siehe diese). Neben ihr soll im Opium noch eine besondere Säure, die Mohnsäure, vorkommen.

18. Comensäure (auch Metameconsäure $C^{12}H^3O^9 + HO$.)

Bildet sich neben CO^2, wenn $\overline{Mec}$ längere Zeit mit Wasser gekocht wird $C^{14}H^4O^{14} = C^{12}H^4O^{10} + 2\,CO^2$); von dem sie hiebei begleitenden humusartigen Körper befreit man sie durch thierische Kohle (Robiqet). Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt die $\overline{Mec}$ nach Liebig geradezu in CO^2 und Komensäure. Sie krystallisirt in sehr harten farblosen Körnern, ist schwer löslich und verändert sich nicht an der Luft.

Die Brenzmeconsäure (auch Pyrocomensäure geheissen) wird durch Erhitzen der Komensäure bis 275⁰ erhalten. Sie ist krystallinisch, sublimirt sich bei 125⁰, schmeckt bitter, und ist eine so schwache Säure, dass sie nicht einmal die CO^2 aus ihren Salzen austreibt. Sie besteht aus $C^{10}H^3O^5 + HO$, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Paracomensäure ist der Comensäure isomer und auch sonst sehr ähnlich; sie schmeckt scharf sauer und wird in der zweiten Periode bei der Destillation der Komensäure erhalten (Stenhouse). Von allen Säuren, die aus der $\overline{Mec}$ entstehen (sowie von dieser selbst) ist bis jetzt noch keine Anwendung bekannt.

19. Chinasäure $C^{14}H^{10}O^{10} + 2\,HO$. $\overline{Ch}$.

Der Formel nach wieder ein saures Kohlenhydrat. Sie tritt in den Chinarinden (Cinchonaarten) theils mit deren Alkaloiden, theils mit Kalk verbunden, auf, und wird bei der Bereitung der ersteren als Nebenprodukt gewonnen. Gewöhnlich fällt man aus dem mit angesäuertem Wasser erhaltenen Auszuge jener Rinden die Alkaloide durch Zusatz von wenig Kalk, filtrirt und versetzt das Filtrat mit mehr Kalk, um die Chinagerbsäure niederzuschlagen; beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisirt dann der chinasaure Kalk aus, den man mit eiskaltem Wasser wascht, hierauf in heissem Wasser löst, über Kohle filtrirt und zuletzt mit essigsaurem Bleioxyd fällt; das Präcipitat wird ausgewaschen und durch SH zerlegt.

Die reine $\overline{Ch}$ krystallisirt in farblosen Säulen, schmeckt stark sauer, durchaus nicht bitter, schmilzt bei 155⁰, und ist nicht flüchtig. In Wasser ist sie leicht, in Aether nicht löslich. Ihre Salze sind meist löslich, krystallisirbar und werden durch den Verlust des Krystallwassers gummiartig. Alkohol fällt die $\overline{Ch}$-Salze aus ihrer wässrigen Lösung. Offenbar steht die $\overline{Ch}$ mit einigen Gerbsäuren in naher Verwandtschaft, schon nach ihrer Formel und ihrem Vorkommen (Fa-

milie der Rubiaceae). Durch ihre unten zu beschreibenden Zersetzungsprodukte tritt sie mit der Phenylreihe in Zusammenhang. Der Hauptcharakter der $\overline{Ch}$ ist, dass sie mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, ein gelbes, oft krystallinisches Produkt überdestilliren lässt, das Chinon (welches sich den Phenylverbindungen anschliesst). Dieses Chinon gibt zur Entstehung einer zahlreichen Reihe von anderen Materien Veranlassung, die Laurent neuester Zeit durch folgende Formeln erläutert hat:

Erste Abtheilung.

Chinon	$C^{12}H^4O^4$
Chloranil	$C^{12}Cl^4O^4$
braunes Sulfhydrochinon	$C^{12}H^4S^2O^2$
Hydrochinon	$C^{12}H^4O^4 + H^2$
grünes Chlorhydrochinon	$C^{12}H^3ClO^4 + H^2$
gelbes Sulfhydrochinon	$C^{12}H^4S^2O^2 + H^2$
Chinonsäure (auch Melansäure)	$C^{12}H^4O^4 + O^2$.

Zweite Abtheilung.

Grünes Hydrochinon	$C^{24}H^8O^8 + H^2$
zweifach gechlortes grünes Hydrochinon	$C^{24}H^8O^8 + Cl^2$
geschwefeltes grünes Hydrochinon	$C^{24}H^8S^2O^6 + H^2$
Chinonamid	$C^{24}H^{12}N^2O^6$.

Das Chinon auf die obengenannte Weise erhalten, krystallisirt in schönen gelben Blättchen, und ist durch einen starken Jodgeruch leicht zu erkennen. Durch Erwärmen schmilzt es (schon unter 100^0) und sublimirt in Krystallen. Es riecht stark reizend, jodähnlich. In heissem Wasser löst es sich mit dunklerer Farbe; diese Lösung ertheilt der Haut lange haftende braune Flecken. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es verhält sich ganz neutral; mit Ammoniak liefert es unter Wasserausscheidung das Chinammon oder Chinonamid, welches eine smaragdgrüne krystallinische Masse darstellt und durch KO oxydirt wird. Durch Chlor können aus ihm mehrere Substitute erzeugt werden; schon die $\overline{Ch}$ gibt durch Destillation mit einem Chlorgemisch ein solches Substitut. Städeler. Alle diese Substitute können, wie das Chinon selbst, H aufnehmen; das letzte Glied in der Chlorung ist das Chloranil.

Das Chloranil entsteht aus sehr verschiedenen organischen Substanzen ausser der $\overline{Ch}$, z. B. aus Indigo [1]), aus allen Salicyl- und Phenyl-Verbindungen durch weit gehende Einwirkung von Chlor. Am leichtesten gewinnt man es aus solchen Stoffen, indem man dieselben mit viel ClH kocht, und in die kochende Flüssigkeit allmälig chlorsaures Kali einträgt (Hofmann); hiemit wird so lange fortgefahren, bis die anfangs entstehenden harzartigen Materien zerstört sind, die Flüssigkeit gelb ist und Krystalle absetzt. Es krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, schmilzt in der Wärme, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Durch die stärksten Mineralsäuren wird es nicht verändert. Dagegen bildet es mit Kali die Chloranilsäure, die in mennigrothen Schüppchen aus dem KOsalz durch Säuren abgeschieden wird.

---
[1]) Der Name Chloranil rührt daher, weil der Indigo auch Anil genannt wird.

Mit ClH verbindet sich das Chinon geradezu zu farblosen Prismen, die aus $C^{12}H^4O^4 + ClH$ bestehen, süsslich scharf schmecken, und in Wasser, Alkohol und Aether leicht sich lösen. Ammoniak gibt damit ein eigenthümliches Farbenspiel; Eisenchlorür färbt es rothbraun und scheidet ölige Tropfen ab, die nachher prächtige Krystalle liefern. SH gibt mit Chinon zwei Verbindungen: eine braune und eine gelbe. Wird das Chinon mit reducirenden Agentien behandelt, so entsteht daraus das farblose krystallinische Hydrochinon; es ist geruchlos, schmeckt süsslich, lässt sich verflüchtigen und färbt sich mit Ammoniak braun roth. Durch leichte Oxydation bildet es das grüne Hydrochinon; des letzteren Krystalle sind grün glänzend (in den Kolibrifarben), in durchfallendem Licht roth, und gehören zu den allerschönsten Körpern in der Chemie (Wöhler). Sie sind löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Das farblose Hydrochinon unterscheidet sich von dem Phenyloxydhydrat nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. O. Durch SH entsteht aus dem Chinon zuerst braunes und nachher gelbes Sulfochinon.

Bei der trockenen Destillation liefert die $\overline{Ch}$ neben anderen Produkten: $\overline{Bz}$, Phenol, Benzin, salicylige Säure und farbloses Hydrochinon; die vier erstgenannn ten Produkte weisen auf die nahe Beziehung der $\overline{Ch}$ zu der Benzoyl- und Salicylreihe hin.

20. Caïncasäure $C^{16}H^{13}O^7 + HO$ und Chiococcasäure $C^{12}H^9O^3$.

In der Caïncawurzel findet sich neben Kaffeegerbsäure die Caïncasäure (auch Caïncin oder Caïncabitter genannt).

Zu ihrer Gewinnung wird die Rinde jener Wurzel mit Weingeist ausgekocht, der Auszug mit weingeistiger Bleizuckerlösung gefällt (der gelbe Niederschlag ist hauptsächlich kaffeegerbsaures PbO), die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt, und mit dreibasischem essigsaurem Bleioxyd gefällt; dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus $\overline{Caïn}$ PbO, welches durch SH zersetzt wird. (Rochleder und Hlasiwetz.)

Die reine $\overline{Caïn}$ krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche geruchlos sind und beim Erhitzen unter Verbreitung eines weihrauchähnlichen Geruchs sich zersetzen. Sie ist in Wasser und Weingeist löslich, gibt mit Fe^2O^3-Salzen keine Färbung, mit Bleisalzen rein weisse Niederschläge; Alkalien bewirken keine Veränderung in der Lösung, durch Mineralsäuren wird sie aber unter Ausscheidung von gallertigen Flocken zersetzt. Diese Gallerte stellt die Chiococcasäure $C^{12}H^9O^3$ dar; sie unterscheidet sich von der $\overline{Caïn}$ durch ein Minus von $C^4H^4O^4$ (Essigsäure, welche sich aber nicht in der $\overline{Caïn}$ nachweisen lässt). Dagegen liess sich beim Erhitzen der $\overline{Caïn}$ mit verdünnter SO^3 Traubenzucker neben der $\overline{Chiococc}$ erhalten, so dass die $\overline{Caïn}$ als eine gepaarte Verbindung der zwei letztgenannten Materien sich betrachten lässt; wir werden später auch unter den indifferenten Verbindungen analoge Paarungen mit Zucker vorfinden, so das Salicin, Amygdalin etc.

Die neuesten Untersuchungen von Schwarz haben ergeben, dass die Chiococcasäure (also ein Zersetzungsprodukt aus der Caïncasäure) identisch ist mit dem von Winkler beschriebenen Chinovabitter (oder der Chinovasäure). Sie findet sich sowohl in den ächten Chinaarten als in der *China nova* natürlich gebildet. Im gereinigten trockenen Zustand stellt sie eine farblose

harzartige Masse dar, welche ein weisses Pulver liefert, geruchlos ist und stark bitter schmeckt. In Wasser ist sie schwer, in Aether und besonders in Alkohol leicht löslich; sie verbindet sich leicht mit Säuren, obgleich ihre Lösung nicht sauer reagirt. Mit Quarzsand destillirt liefert sie sehr viel Acetaldehyd und nur wenig von anderen Produkten.

Ausser der Chiococcasäure hat Hlasiwetz in der *China nova* eine neue eigenthümliche Säure aufgefunden, welche die Formel der Kaffeegerbsäure ($C^{14}H^7O^8$) besitzt und beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen Körper $C^{12}H^6O^5$ zerfällt; letzteres ist die Formel des rothen Farbstoffs aus der China-nova-Rinde. Auch im Krapp, der zu derselben botanischen Familie gehört, findet sich eine ähnliche Materie, welche farblos ist und die Formel $C^{14}H^8O^9$ besitzt; durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in einen grünen Körper ($C^{12}H^6O^5$) und in Ameisensäure; dieselbe Substanz ($C^{14}H^8O^9$) hat Schwarz auch in dem Kraute der *Asperula odorata* neben einer Gerbsäure von der Formel $C^{14}H^8O^8$ nachgewiesen. Das Nähere über diese interessanten Materien ist noch nicht veröffentlicht.

21. Chelidonsäure $C^{14}H^3O^{11} + HO$ (bei 100⁰).

Sie nähert sich in wichtigen Beziehungen der $\overline{Mec}$, was um so interessanter ist, als *Chelidonium* auch zu den *Papaveraceae* gehört. Man erhält sie aus dem frisch ausgepressten Safte des blühenden Schöllkrautes, indem man denselben aufkocht, hierauf mit etwas Salpetersäure und salpetersaurem Bleioxyd versetzt, wo dann nur chelidonsaures Bleioxyd als schweres Pulver sich niederschlägt, während das äpfelsaure PbO in Lösung bleibt (Lerch). Der Niederschlag wird gewaschen und sehr lange mit SH behandelt, worauf die Chelidonsäure nebst etwas Kalk in Lösung kommt. Sie krystallisirt daraus in farblosen Nadeln von scharf saurem Geschmack, die in Wasser schwer löslich und nicht flüchtig sind. Alle ihre Salze enthalten 2 At. Basis, sie ist also eine zweibasische Säure. Sie ist nahezu so stark als $\overline{O}$ und entzieht sogar den Kalk der Schwefelsäure. Durch Kochen mit verdünntem Kali gibt sie 1 At. HO her, erhält ein verändertes Sättigungsvermögen, und ist überhaupt eine neue Säure geworden, die Berzelius Chelidinsäure nennt. Sehr leicht nimmt aber letztere das verlorene HO wieder auf und verwandelt sich so wieder in Chelidonsäure. Die chelidinsauren Alkalisalze sind dunkelgelb und krystallisirbar; auch ihre meisten Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind gelb.

22. Angelicasäure $C^{10}H^8O^4$.

findet sich in der Wurzel der Angelica archangelica und Sumbul. Auch zerfliesst der fixere Theil des flüchtigen Oels der römischen Kamille beim Kochen mit Kalitinktur in ein Kalisalz von $\overline{Ang}$ und $\overline{Val}$ (Gerhardt). Man bereitet sie durch Destillation eines mit Kali und Weingeist bereiteten Auszugs aus den genannten Wurzeln mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 45⁰ zu einem Oel, welches auf Wasser schwimmt, siedet bei 190⁰, riecht gewürzhaft, etwas der $\overline{A}$ und $\overline{Val}$ ähnlich, schmeckt brennend scharf. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich, und werden durch Eisenoxydulsalze fleischroth, durch Ag- und Pb-Salze weiss niedergeschlagen. Sie steht offen-

bar den flüchtigen Fettsäuren der Reihe $C^n H^n O^4$ sehr nahe, am nächsten der Val, von der sie sich nur durch ein Minus von 2 H unterscheidet.

Ueber eine zahlreiche Reihe anderer stickstofffreier Säuren sind bis jetzt nur unzureichende Untersuchungen vorhanden, und ausserdem haben dieselben durch ihr sehr beschränktes Vorkommen und den Mangel aller Benutzbarkeit bis jetzt nur ein sehr untergeordnetes Interesse; so die Cramersäure, Digitalsäure, Rhoeadsäure, Saponinsäure (die durch Kalilösung aus Aesculin, sowie aus Saponaria erhalten werden soll), Anemonsäure u. A. Dagegen verdient ihrer medicinischen Anwendung wegen noch die Santonsäure eine speciellere Besprechung.

Die Santonsäure oder das Santonin $C^{30}H^{18}O^6$

kommt, vielleicht an KO gebunden, im Wurmsaamen vor, d. h. in den unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von *Artemisia santonica* und wohl noch einigen anderen Arten derselben Gattung; sie ist darin begleitet von ätherischem Oel, grünem Weichharz, Wachs und anderen Stoffen.

Man bereitet sie, indem man den sog. Wurmsaamen mit Wasser und Kalkhydrat auskocht, wodurch Harz und Gerbstoff unlösliche Verbindungen eingehen, dann die Abkochungen concentrirt und schwach mit Salzsäure sauer macht; nach 24 Stunden hat sich unreines Santonin abgeschieden, welches mit wässerigem Alkohol gewaschen, hierauf in siedendem Alkohol gelöst und durch Thierkohle filtrirt wird. Es schiesst dann in farblosen Säulen an.

Es ist geruchlos, schmeckt kaum bitterlich, schmilzt bei 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die aromatisch riecht, und verflüchtigt sich zum Theil in hustenerregenden Dämpfen; daneben wird beim Schmelzen ein anderer Theil verharzt, und das Harz gibt mit KO und Weingeist eine schön purpurfarbene Lösung. Im kalten Wasser ist die Santonsäure fast unlöslich, löst sich aber in 250 Theilen kochenden Wassers, leichter in Alkohol und Aether. Die weingeistige Lösung röthet Lackmus schwach. Durch das Sonnenlicht wird sie gelb gefärbt. Ihre Verwandtschaft zu Basen ist sehr gering; Verbindungen mit Säuren können nicht erhalten werden. Heldt sieht die Santonsäure als ein krystallinisches Harz an, aber alle Harze lassen sich gar nicht verflüchtigen und sind in Wasser ganz unlöslich. Eher könnte man sie als Mittelbildung zwischen den Harzen und Stearoptenen betrachten. — Nach früheren Angaben sollen 4—6 Gran Santonin entschieden wurmtreibend (auf Spulwürmer) wirken, und es wäre dann ein empfehlenswerthes Mittel, das wegen seines Mangels an widrigem Geruch und Geschmack dem Wurmsaamen vorgezogen werden könnte. Aber neuere Versuche lassen seine Wirksamkeit gering erscheinen und nöthigen, die Wirkungen des Wurmsaamens mehr dessen ätherischem Oel zuzuschreiben. Nach Santoningebrauch zeigt der Harn oft eine eigenthümliche gelb- oder rothbraune Färbung.

Ueber die ternären Säuren, die zu den Pflanzenpigmenten gehören oder mit diesen in der nächsten Verbindung stehen, wird bei deren Familie gehandelt werden.

B. Stickstoffhaltige Säuren.

Die Anzahl der natürlich vorkommenden, unzweifelhaft stickstoffhaltigen Säuren ist eine sehr beschränkte, dagegen kennen wir schon jetzt eine

sehr beträchtliche Reihe künstlich gebildeter derartiger Säuren, und ihre Anzahl wächst noch täglich. Es gehören zu letzteren a. die Amidsäuren, die in einer besondern Familie (Amide) besprochen werden sollen, b. die Nitrosäuren, d. h. organische Säuren, in welchen sich 1 oder mehrere H-Atome ersetzt finden durch eine entsprechende Zahl von (NO^4) Atomen; sehr viele solcher Säuren haben wir schon im Vorhergehenden kennen gelernt, so bei den ätherischen Oelen (z. B. die Nitrophenissäure, Nitrobenzoësäure u. A.) Die Mehrzahl der Nitrosäuren ist farblos oder gelb, krystallinisch, und liefert Salze, welche bei schnellem Erhitzen verpuffen; manche sind bitter; c. saure Cyanverbindungen: auch diese werden in einer besondern Familie besprochen werden.

So bleiben uns hier nur die wenigen natürlich vorkommenden, aber für die Physiologie wichtigen, stickstoffigen Säuren sammt ihren Metamorphosen zu betrachten übrig; sie sind wahrscheinlich alle: gepaarte Säuren, und geben wegen ihrer complicirten Zusammensetzung zu merkwürdigen Umsetzungen Veranlassung. Sie sind schwache Säuren, krystallisirbar, und nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Bis jetzt sind sie nur im Thierreich aufgefunden und noch nie künstlich (im Laboratorium) erzeugt worden. Dagegen ist es schon gelungen, bei der einen oder andern die Erzeugung derselben im Thierorganismus zu befördern oder auch zu vermindern.

1. Harnsäure, Lithensäure ($\overline{Ur}$ von *acid. uricum*).

$C^5HN^2O^2 + HO$. Bensch. Diese Säure ist neben einem alkaloidähnlichen Stoffe, dem Harnstoff, der charakteristische Bestandtheil des Harns ganzer Thierklassen, und kommt selbst bei sehr niederen Thieren vor, vielleicht soweit als überhaupt Nieren vorhanden sind. Bei den pflanzenfressenden Thieren findet sie sich im Allgemeinen mehr nur in untergeordneter Weise im Harn, kann aber denselben in keiner Weise ganz abgesprochen werden. In sehr beträchtlicher Quantität tritt sie in dem Harne der Vögel (z. B. Guano), der Amphibien, der Schnecken und Insekten auf. Ausser dem Harne hat man sie jetzt auch schon im Blute (Strahl und Lieberkühn, Garrod), im Fleische des Alligators, in der Milz (Scherer) und in den gichtischen Ablagerungen in den Gelenken nachgewiesen.

Am besten gewinnt man die $\overline{Ur}$ aus den, harnsaures Ammoniak enthaltenden, Schlangen- oder Vogelexcrementen, indem man dieselben zerreibt, mit überschüssiger Kalilösung (worin 1 Theil KOHO in 20 Theilen Wassers gelöst ist) kocht, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist; dann in die filtrirte Lösung so lange Kohlensäure einleitet, bis die Flüssigkeit nahezu neutral ist. Das harnsaure Kali schlägt sich hiedurch in Gestalt eines körnigen weissen Pulvers nieder, welches mit kaltem Wasser gewaschen, in schwacher siedender Kalilösung aufgelöst und noch heiss in kleinen Portionen in warme Salzsäure eingegossen wird, wobei die ClH immer im Ueberschuss vorhanden seyn muss (Bensch). Vortheilhaft wird sie auch oft aus Guano (s. Guanin) dargestellt, indem man diesen mit Pottasche, Kalk und einer hinreichenden Wassermenge längere Zeit kocht, filtrirt und das Filtrat soweit eindampft, bis es zu einem dicken Brei gesteht. Diesen presst man aus, vertheilt ihn in Wasser und zersetzt mit roher Salzsäure. Die ausgeschiedene unreine $\overline{Ur}$ wird in verdünnter Kalilauge gelöst, bis zu einem Brei abgedampft, ausgepresst, und das $\overline{Ur}KO$ mit seinem doppelten Volum Wasser unter beständigem Umrühren gekocht, schnell gepresst und dieses mehrmals

wiederholt. Wenn es auf diese Art ganz weiss geworden, wird es, wie oben bei dem Schlangenkoth angegeben wurde, gelöst und mit ClH zerlegt. So gewann Bensch aus 100 Pfd. Guano: 2¼ Pfd. reiner Harnsäure.

Delffs hat kürzlich gezeigt, dass die Reindarstellung der Ūr sich dadurch sehr vereinfachen lässt, dass man Schlangenexcremente in ihrem gleichen Gewicht käuflichen Aetzkalis und der 14fachen Gewichtsmenge Wassers zum Sieden erhitzt und in ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wassers filtrirt; je höher die Temperatur dabei, um so weniger voluminös fällt die Ūr aus, wodurch das nachfolgende Geschäft des Auswaschens sehr abgekürzt wird.

Die Ūr krystallisirt in weissen, geruch- und geschmacklosen Schuppen, die im feuchten Zustande Lackmus röthen und in etwa 14,000 Theilen kalten und 1800 Theilen kochenden Wassers sich lösen. Selbst diese äusserst geringen Mengen gelöster Ūr trüben noch Blei- und Silbersalze. In Alkohol und Aether ist sie ganz unlöslich. Wird die im Sieden gesättigte wässrige Ūr-Lösung verdunstet, so erhält man zuweilen Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als vierseitige Säulen ausweisen. Das Hydrat der Ūr gibt bei 100^0 noch nicht sein Wasser ab. Die Ūr liefert unter den Einflüssen verschiedener Reagentien eine sehr grosse Reihe zum Theil höchst interessanter Zersetzungsprodukte, die in einer klassischen Arbeit von Liebig und Wöhler ausgemittelt wurden, und deren Zahl in neuester Zeit noch mannigfach vermehrt worden ist. Wir werden dieselben nachher näher in's Auge fassen.

Die Ūr ist eine äusserst schwache Säure, so dass ihre neutralen Salze mit Leichtigkeit schon durch CO^2 zersetzt werden. Sie bildet vorzugsweise saure Salze, doch hat Bensch auch das neutrale Salz des Kalis, und (mit Allan) noch von vielen andern Basen, z. B. Bleioxyd und den alkalischen Erden kennen gelehrt. Die Löslichkeit mancher dieser Salze, die für den Arzt nicht unwichtig ist, verhält sich folgendermassen:

1 Theil	neutrales Ūr-Kali	löst sich in	44 Theilen kalten und	35 Theilen kochenden Wassers.
1 „	saures Ūr-Kali	„ „ „	790 „ „ „	75 Theilen kochenden Wassers.
1 „	neutrales Ūr-Natron	„ „ „	77 „ „ „	85 Theilen kochenden Wassers.
1 „	saures Ūr-Natron	„ „ „	1150 „ „ „	122 Theilen. kochenden Wassers.
1 „	saures Ūr-Ammoniak	„ „ „	1600 „ „ „	unbestimmt.
1 „	neutraler Ūr-Baryt	„ „ „	7900 „ „ „	2700 Theilen kochenden Wassers.
1 „	saurer Ūr-Baryt		unlöslich	unlöslich.
1 „	neutraler Ūr-Kalk	„ „ „	1500 „ „ „	1440 Theilen kochenden Wassers.
1 „	saurer Ūr-Kalk	„ „ „	603 „ „ „	276 Theilen kochenden Wassers.
1 „	saure Ūr-Magnesia	„ „ „	3750 „ „ „	160 Theilen kochenden Wassers.

Man ersieht hieraus, dass vom rein chemischen Gesichtspunkte aus wohl die Kalksalze am geeignetsten wären, die Bildung von Ūr-Concretionen zu verhin-

dern, da der saure harnsaure Kalk (nebst den neutralen $\overline{\text{Ur}}$-Alkalisalzen, deren Existenz oder Bildung im Organismus nicht angenommen werden kann, weil sie schon von CO^2 zersetzt werden) von allen Salzen der Harnsäure das in kaltem Wasser löslichste ist (Bensch).

Fast alle zweifachen $\overline{\text{Ur}}$-Salze sind sehr schwer löslich, erdig, pulvrig, geschmacklos, und wenn die Basen nicht gefärbt sind, farblos. Ihr Hauptcharakter ist der, dass sie mit *Salpetersäure* in mässiger Wärme abgedampft einen röthlichen Rückstand hinterlassen, der mit *Ammoniak schön morgenroth*, und hernach durch *Kali* prachtvoll violett wird. Werden die $\overline{\text{Ur}}$-Salze mit stärkeren Säuren, z. B. ClH, oder $\bar{\text{A}}$, versetzt, so scheiden sie nach einiger Zeit rhombische, unter dem Mikroskop erkennbare Krystalle aus. Durch trockene Destillation liefern sie kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, brenzliche Oele u. A.; zurück bleibt ein Cyanmetall, wenn die Basis ein fixes Alkali war.

Physiologische und *pathologische* Verhältnisse im *Vorkommen* der $\overline{\text{Ur}}$, nebst allgemeinen Bemerkungen über den *Harn* und die *Harnsteine*:

Der Harn ist das höchst wichtige Absonderungsprodukt der Nieren, deren Bestimmung hauptsächlich die ist, Wasser, Stickstoffverbindungen und lösliche Salze aus dem Organismus zu entfernen, wofern sie verbraucht und zu den Zwecken des letztern nicht mehr verwendbar sind. Während die Lungen vorzugsweise den beim Stoffwechsel abgenützten Kohlenstoff unter der Form von CO^2 abscheiden, vielleicht auch verbrauchten H unter der Form von HO, so entleeren die Nieren wie schon gesagt, vorzugsweise *stickstoffreiche* Körper, und also den Stickstoff (neben C, H u. O) der umgesetzten Blut-, Gewebs- oder Nahrungsbestandtheile. Die einfachste Form der N-Verbindungen wäre die des Ammoniaks; die Natur aber hat andere, etwas zusammengesetztere und noch organische Formen seiner Abscheidung gewählt, welche auf die Harnwege in keiner Art reizend einwirken, nämlich die des Harnstoffs (s. diesen) und der Harnsäure, von welchen ersterer 46, letztere 33% N enthält.

Der Harn der Menschen und der fleischfressenden Thiere zeigt unter normalen Verhältnissen grosse Uebereinstimmung, während beide auffallend verschieden sind vom Harn der Pflanzenfresser. Der *Harn* der *Fleischfresser* nämlich ist frisch gelassen meist *sauer*, *klar*, *gelblich*, von nicht starkem Geruche; er ist reich an Harnstoff und Phosphaten, und enthält eine deutlich nachweisbare, wenn auch im Vergleich zur Harnstoffquantität sehr kleine, Menge von Harnsäure. Der Harn der *Pflanzenfresser* dagegen ist *trüb*, *stark alkalisch*, meist von sehr *üblem* Geruch; oft finden sich auch in ihm ziemliche Harnstoffmengen, dagegen tritt die $\overline{\text{Ur}}$ in ihm häufig bis zum Verschwinden zurück und es steigert sich die Menge der Hippursäure (s. nachher); endlich ist er reich an kohlensauren, arm an phosphorsauren Alkalien. Füttert man Fleischfresser ausschliesslich mit Pflanzenkost, z. B. Stärkmehl, Zucker, so nimmt ihr Harn nach einiger Zeit ganz die eben geschilderte Beschaffenheit des Harns der Pflanzenfresser an.

Die *saure Reaktion* des Harns bei Fleischkost rührt nach *Liebig* davon her, dass die Harnsäure oder Hippursäure dem gewöhnlichen Natronphosphat die alkalische Reaktion benehmen, indem sie mit einem Theil seiner Basis sich verbinden, und dann

als saure Salze in dem übrigen phosphorsauren Natron sich lösen. Liebig hat wirklich durch Zumischen von $\overline{Ur}$ und Hippursäure (in den geeigneten Verhältnissen) zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron, eine Art künstlichen sauren Harns der Fleischfresser nachgebildet (abgesehen von dessen Gehalt an Harnstoff). Die riechenden Prinzipien des Harns sind noch wenig gekannt, doch hat eine schon Seite 262 erwähnte Arbeit von Staedeler den ersten Lichtstrahl darüber verbreitet, und namentlich Phenylsäure und Taurylsäure (Kreosot?) darin nachgewiesen.

Der normale Harn des Menschen hat nach Berzelius folgende Zusammensetzung in 1000 Theilen:

933,00 Wasser	933,00 Wasser,
67,00 feste Bestandtheile	30,10 Harnstoff
	1,00 Harnsäure,
	17,14 Extractivstoffe (und milchsaure Salze),
	0,32 Schleim,
	18,44 Salze. [1])

Der Wassergehalt ist natürlich sehr verschieden, je nach der Menge des getrunkenen Wassers, des Schweisses u. A. Die Menge des Harnstoffs beträgt beim gesunden Menschen mehr als $^1/_3$, oft nahezu die Hälfte der Gesammtmenge der festen Harnbestandtheile, und wird durch körperliche Bewegung noch gesteigert. Die Quantität der Harnsäure ist vergleichungsweise eine höchst geringe; Körperanstrengungen scheinen ohne besonderen Einfluss darauf, und selbst durch thierische Kost wird sie z. B. beim Menschen nicht sehr bemerklich vermehrt. Die Harnextractivstoffe sind immer ein Gemenge von vielerlei Materien, deren völlige Scheidung noch nicht möglich ist; neuerer Zeit wurden darin krystallisirbare Bestandtheile der Muskelflüssigkeit aufgefunden (s. Kreatinin). Nach Lehmann u. A. sollen im Harne beträchtliche Mengen milchsaurer Salze auftreten, während Liebig selbst in grossen Quantitäten normalen Harns vergeblich darnach suchte; sie sind also jedenfalls keine constanten Harnbestandtheile. Die Harnfarbstoffe, die schon früher betrachtet wurden, hängen theils dem Harnstoff und der $\overline{Ur}$ an (bei deren Abscheidung), theils mengen sie sich ebenfalls den Extractivstoffen bei. Die Menge und Art der unorganischen Salze im Harne variirt je nach der Art und Menge der Nahrung und des Getränkes, nach der Art und Energie des Stoffwechsels, und einer Reihe von individuellen und speciellen Einflüssen: die Salze bestehen hauptsächlich aus phosphorsauren und schwefelsauren Alkalien, Chloralkalimetallen und Erdphosphaten.

Materien, die normal nur in sehr geringer Menge oder gar nicht, wohl aber und oft sehr reichlich in gewissen Krankheiten im Harne auftreten: sind Harnbenzoësäure, Kleesäure, Gallenbestandtheile, Blutbestandtheile, Cystin, Zucker, Harnoxyd, Fett u. A. Von der Ausmittlung dieser Stoffe muss bei deren Beschreibung die Rede seyn, hier ist nur noch beizufügen, dass nach ganz neuen Versuchen von Bernard bei Verwundungen des vierten Hirnventrikels plötzlich

[1]) Die einzelnen Salze werden von Berzelius in folgender Weise angegeben:

schwefelsaures Kali	3,71	Chlornatrium	4,45
„ Natron	3,16	Chlorammonium	1,50
phosphorsaures Natron	2,49	phosphorsaure Kalk- und Bittererde	1,00
phosphorsaures Ammoniak	1,65	Kieselerde	0,03

Zucker im Harn auftreten soll. Viele Arzneimittel gehen theils unverändert, theils verändert (namentlich oft oxydirt) in den Harn über. Von mehreren dieser Veränderungen war schon die Rede, z. B. davon, dass die organischsauren Salze als kohlensaure im Harn erscheinen.

Kiéstein oder Gravidin wurde ein vermeintlich eigenthümlicher Stoff genannt, der sich zu gewissen Zeiten der Schwangerschaft im Harn vorfinden und nach manchen Angaben mit der Milchsecretion in Beziehung stehen sollte. Er wurde zuerst von Nauche beschrieben, dessen Mittheilung dann eine beträchtliche Literatur über diesen Gegenstand hervorrief. Es sollte sich nämlich in dem Harn der Schwangeren nach 30—40 Stunden eine farblose Wolke absetzen, die nach einiger Zeit auf die Oberfläche des Harns trete und dieselbe mit einem weissen Häutchen überziehe. Viele wollten darin Proteïnkörper, besonders Casein gefunden und ein sicheres und frühes Kennzeichen der Schwangerschaft erkannt haben. Bei einer umsichtigen in den letzten Jahren angestellten Kritik zeigte sich aber, dass der diagnostische Werth dieses Häutchens jedenfalls sehr zweifelhaft sey, indem dasselbe auch auf dem Harn von Männern durch die Harngährung sich erzeuge; dass es wenigstens in den gewöhnlichen Fällen aus Vibrionen bestehe, die sich in Flocken sammeln und häufig Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, zuweilen auch von anderen Harnbestandtheilen einschliessen. Eine Spur einer Proteïnverbindung scheint allerdings häufig beigemischt zu seyn, über ihre Natur ist aber so gut wie Nichts erforscht.

Methode der Harnanalyse.

Sie beginnt mit der qualitativen Prüfung, der Ermittlung der Reaction, des specifischen Gewichts, mit Berücksichtigung der Farbe, etwaiger Absätze (Mikroskop) u. A.

Sind Harnsedimente da, so müssen diese besonders untersucht werden, wie alsbald nachher gezeigt werden soll; ausserdem müssen noch bestimmte qualitative Versuche angestellt werden, ob nicht die vorhin angedeuteten anomalen Harnbestandtheile (besonders Zucker, Gallen- und Blutstoffe) beigemischt sind. Die quantitative Untersuchung hat nur dann für den Arzt einen Werth, wenn bei ihr immer die Gesammtmenge des während einer bestimmten Zeit, z. B. binnen 24 Stunden, gelassenen Harns genau berücksichtigt wird, und überdiess einflussreiche Nebenumstände (wie Menge des Getrunkenen, der Hautausdünstung u. A., wenigstens einigermassen) mit erwogen werden. Ueberdiess muss eine Reihe von Analysen hintereinander angestellt werden, sonst ist die einzelne Analyse nahezu werthlos. Zur Analyse selbst wählt man 3 bis 4 Portionen.

Aus der Portion A (etwa 40 Gramm betragend) bestimmt man durch sorgfältigstes Trocknen bei 120⁰ die Gesammtmenge des festen Rückstandes, und eben damit des Verlustes (Wasser); durch Einäschern des Rückstandes gewinnt man die Menge der fixen Salze, und damit die der organischen Materien (als Verlust).

Die Portion B (etwa 200 Gramm haltend) wird nahezu zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und 24 Stunden stehen gelassen; die ausgeschiedene (immer gefärbte) Harnsäure wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gut gewaschen, getrocknet und gewogen.

Portion C (etwa 80 Gramm) wird auf dem Wasserbad eingedampft, dann mit Alkohol erschöpfend ausgezogen, die Alkohollösung filtrirt und mit alkoho-

lischer Kleesäurelösung in grossem Ueberschusse versetzt. Der nach 24 Stunden abgelagerte kleesaure Harnstoff (s. diesen) wird ebenfalls auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit starkem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Für die meisten Fälle reichen diese Bestimmungen vollständig aus; ist der Harn zucker- oder eiweisshaltig, so kann die Menge dieser Bestandtheile aus einer Portion D bestimmt werden, und zwar die des ersteren z. B. durch die Menge der CO^2, die er mit Hefe versetzt bildet, oder durch die Quantität von Kupferoxydul, die er aus einer Auflösung von weinsaurem Kupferoxydkali abscheidet, die des letzteren durch Coagulation u. s. f.

Die Harnsedimente und ebenso die Harnsteine (die sich von den Nieren ab in allen Theilen des Harnsystems bilden oder festsetzen können) lassen sich nach folgender Skizze untersuchen:

Man prüft die Sedimente zuerst mit dem Mikroskop, ob sie aus amorphen, aus krystallinischen, oder etwa aus organisirten Massen bestehen:

α. Im Falle sie amorph sind, kocht man mit Wasser; lösen sie sich, so deutet dieses auf harnsaure Salze; bei Zusatz von ClH scheidet sich daraus die Ur in rhombischen Tafeln aus; rothe Färbung beim Abdampfen mit NO^5 bestätigt die Anwesenheit der $\overline{Ur}$. Löst heisses Wasser nicht, wohl aber $\bar{A}$ (ohne Brausen), so ist wahrscheinlich phosphorsaurer Kalk da; löst Essigsäure nicht, aber ClH, und brausen die Substanzen erst nach dem Glühen auf, so war oxalsaurer Kalk vorhanden, der aber meist deutlich krystallisirt ist. Sind sie auch in ClH unlöslich, werden sie aber beim Abdampfen mit NO^5 roth: Harnsäure. Stark lichtbrechende, in Aether lösliche Tropfen deuten Fett an.

β. Das Sediment ist krystallinisch. Sehr oft ist hier schon die Krystallform von bedeutendem Werth für die Erkennung: so deuten Quadratoctaëder auf kleesauren Kalk, rhombische durch Harnroth stark gefärbte Tafeln auf $\overline{Ur}$. Krystalle des rhombischen Systems, namentlich die sog. sargdeckelförmigen Gestalten, die sich in NO^5 lösen und beim Eindampfen derselben einen weissen Rückstand geben, die ferner beim Erhitzen Ammoniak entwickeln und schmelzen, bestehen aus phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak. Reguläre sechsseitige Tafeln, die sich in Salzsäure und Ammoniak lösen, beim Erhitzen verkohlen und verbrennen, und die mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali gekocht eine braunschwarze Färbung (von PbS) erzeugen, bestehen aus Cystin (s. dieses). Dünne rhombische Tafeln, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, aber in heissem Alkohol und Aether löslich sind, und leicht mit heller Flamme verbrennen, deuten Cholestearin an.

γ. Das Sediment ist organisirt; in diesem Fall weisen gelbliche Scheiben, die durch $\bar{A}$ gelöst werden, auf Blutkörperchen; ungefärbte Kügelchen, in welchen durch $\bar{A}$ kleine Körperchen erkennbar werden, auf Eiter hin, der bei Anwesenheit von Fett noch wahrscheinlicher wird. Grössere blasse Zellen sind meist Epithelialgebilde. Grosse Kugeln, die als ein Aggregat von kleineren erscheinen und durch $\bar{A}$ wenig oder nicht verändert werden, sind die Gluge'schen Entzündungskugeln. Seltener sind cylindrische mehrfach gewundene Gerinnsel (wahrscheinlich aus Fibrinexsudaten in den Harnkanälchen entstanden), Krebszellen, Spermatozoen (an der froschlarvenähnlichen Form zu erkennen); bei Zuckergehalt treten meist auch bald Hefenpilze auf.

Die Harnsteine bestehen hauptsächlich aus den in α und β als Bestandtheile der Sedimente angegebenen Stoffen, am häufigsten aus Harnsäure und ihren Salzen, aus kleesaurem Kalk und aus Erdphosphaten. Sie bilden sich allmählig, indem solche Substanzen in grösseren Mengen zusammenkrystallisiren, oder indem der Schleim der Harnwege das Bindemittel für amorphe oder krystallinische Theilchen abzugeben scheint. Selten bestehen sie bloss aus Einer Substanz, gewöhnlich aus einem Kern, der verschieden ist von den ihn umlagernden Schichten. Die Erkennung der Art der Harnsteine ergibt sich aus dem, was bei dem kleesauren Kalk und der $\overline{\text{Ur}}$, sowie gerade zuvor bei den Harnsedimenten angeführt wurde. Einige sehr seltene Materialien, die fast nur in Blasensteinen aufgefunden worden sind, werden später geschildert werden (so Cystin und Xanthoxyd.)

Die Ursachen der Bildung von Harnsteinen, namentlich von $\overline{\text{Ur}}$-Steinen, sind nicht sicher ermittelt; folgende werden am häufigsten angegeben: Vermehrte Säuerung oder Alkalescenz des Harns, verminderte Temperatur (so nach Magendie bei Greisen, so vielleicht bei den $\overline{\text{Ur}}$-Ablagerungen in den Nieren der Neugebornen); längeres Stagniren des Harns in der Blase, zu reichliche Bildung von $\overline{\text{Ur}}$ oder anderen Absonderungsstoffen der Nieren im Organismus u. A. Alle diese Angaben beruhen mehr auf Vermuthungen als sicheren Thatsachen. — Ueber die etwaigen Gründe einer abnormen Steigerung der $\overline{\text{Ur}}$-Produktion hat man widersprechende Hypothesen, aber keine Kenntnisse.

Steinauflösende (chemische) Mittel: Man hat viele Hoffnungen darauf gebaut, dass es der Chemie gelingen möchte, Substanzen aufzufinden, welche ohne Schaden für den Organismus die in den Harnwegen befindlichen Concretionen auflösen könnten; leider ist von diesen Hoffnungen trotz vieler Versuche nahezu Nichts in Erfüllung gegangen. Der Hauptgrund dieser geringen Ergebnisse war der, dass sowohl bei innerlichem Gebrauch als bei Einspritzungen selbst sehr verdünnte Lösungen solcher Stoffe, welche die Harnsteine allmählig lösen könnten, auf die Dauer nicht ertragen werden, sondern gefährliche Zufälle erregen. Am meisten ist wohl noch von Antreiben der Harnsecretion selbst, namentlich durch viel Wassertrinken, zu erwarten; daher wohl der hauptsächliche Nutzen mancher Mineralwasser etc. Säuren, Alkalien und gewisse Salze wirken überdiess häufig noch dadurch ungünstig, dass sie einen Harnbestandtheil fällen, während sie einen andern lösen.

Ueber die Art und Weise, wie die $\overline{\text{Ur}}$ im Thierorganismus entsteht, ist ebenfalls nichts Gewisses ermittelt; die Einen sehen sie als einen bei dem Verbrauch von Blutbestandtheilen erzeugten Stoff, Andere als eine Schlacke des Stoffwechsels der Gewebe an, ja manche brachten sie mit der Umsetzung von Nahrungsmitteln in Beziehung; doch wird sie noch bei verhungernden Thieren im Harn angetroffen. Neuester Zeit ist es wahrscheinlich geworden, dass sie schon im Blute sich bildet, wenigstens wurde sie in einigen Fällen (besonders bei Exstirpation der Nieren) darin vorgefunden. Es ist noch Niemand gelungen, $\overline{\text{Ur}}$ aus irgend einer anderen Substanz künstlich hervorzubringen. Mit dem Xanthoxyd, einem später zu schildernden Stoffe, steht sie rücksichtlich der Zusammensetzung in Beziehung, indem sie durch ein Mehr von 1 At. O sich von demselben unterscheidet; aber es ist bis jetzt durchaus kein sonstiger Zusammenhang zwischen beiden Stoffen aufgefunden worden, ausser etwa dass beide im Harn vorkommen.

Schon oben wurde angegeben, dass die $\overline{\text{Ur}}$ unter verschiedenen Einwirkungen eine grosse Zahl von Umänderungsprodukten liefere; wir wollen

hier einen Ueberblick der meisten derselben in Formeln mittheilen, dann aber nur die allerwichtigsten derselben etwas ausführlicher betrachten:

Harnsäure . .	$C^5N^2HO^2 + HO$.	Parabansäure .	$C^6N^2O^4 + 2HO$.
Allantoin . .	$C^8N^4H^5O^5 + HO$.	Murexan . . .	$C^6N^2H^4O^5$.
Alloxan . . .	$C^8N^2H^2O^8 + 2HO$.	Murexid . . .	$C^{12}N^5H^6O^6$.
Alloxansäure .	$C^8N^2H^2O^8$	Difluan . . .	$C^6N^2H^4O^5$.
Mykomelinsäure	$C^8N^4H^5O^5$.	Leucotursäure .	$C^6N^2H^3O^6$.
Dialursäure . .	$C^8N^2H^3O^7 + HO$.	Allitursäure . .	$C^6N^2H^2O^3$.
Uramil . . .	$C^8N^3H^5O^6$.	Oxalursäure . .	$C^6N^2H^3O^6$.
Thionursäure .	$C^8N^3H^5O^8 + 2SO^2$.	Allantursäure .	$C^{10}N^4H^7O^9$.
Uramilsäure . .	$C^{16}N^5H^{10}O^{15}$.	Hydrurilsäure .	$C^{12}N^3H^5O^{11}$.

Durch die trockene Destillation entwickelt die Ūr kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium uud brenzliche Oele: zuletzt geht ein Sublimat über, das etwa die Hälfte der Ūr beträgt und aus Harnstoff und der sogenannten Brenzharnsäure besteht; letztere hat die Formel $C^6N^3H^3O^3$, heisst auch Cyanurensäure, Cyanursäure, und lässt sich nach Liebig als eine der Cyansäure polymere dreibasische Säure betrachten (3 CyO + 3 HO). Es soll von ihr bei den Cyanverbindungen die Rede seyn. Die Cyanursäure entsteht übrigens bei dieser Destillation zunächst aus Harnstoff, und nicht aus Ūr.

Das Allantoin bildet sich durch Erhitzen von Harnsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser; übrigens tritt es auch natürlich gebildet im Harn des Kuhfötus und der Kälber auf. Es besteht aus $C^8N^4H^5O^5 + HO$. Am leichtesten bereitet man es, indem man den Kälberharn verdunstet, ohne ihn sieden zu lassen, und die syrupdicke Masse dann einige Tage stehen lässt. Die Krystalle, die daraus angeschossen sind, werden mit kaltem Wasser gewaschen, in kochendem Wasser gelöst, und siedendheiss durch Blutkohle filtrirt (Wöhler). Seine Krystalle sind wasserhell, glänzend, farblos, ohne Geruch und Geschmack, wasserfrei und schwer löslich in kaltem Wasser. Die Verbindung des Allantoins mit Silberoxyd besteht aus vollkommen sphärischen, mikroskopischen Kügelchen. Durch kaustische Alkalien zerfällt das Allantoin in Kleesäure und Ammoniak, durch concentrirte SO^3 in CO^2, Kohlenoxyd und Ammoniak. Lässt man Allantoin in concentrirter Kalilauge gelöst mehrere Tage stehen, so ist alles Allantoin verschwunden, und es hat sich eine neue Säure gebildet, die Hidantoinsäure, welche sich vom Allantoin durch ein Plus von 2 At. HO unterscheidet. Sie stellt einen dicken Syrup dar, der an der Luft zerfliesst und in Alkohol unlöslich ist. Beim Abdampfen der salpetersauren Allantoinlösung bleibt salpetersaurer Harnstoff und Allantursäure zurück. Es hat wenig Neigung, Verbindungen einzugehen. — Der Kälberharn ist stark sauer, im Gegensatz zum Harn des ausgewachsenen, nicht mehr von Milch lebenden Thieres; er enthält so viel Harnstoff und Harnsäure als der Menschenharn, aber keine Hippursäure, während der an letzterer reiche Kuhharn kein Allantoin enthält.

Alloxan. Dieses erste und wichtigste Zersetzungsprodukt der Ūr, aus welchem theils durch Oxydation (wie Parabansäure und Oxalursäure), theils durch Reduction (Alloxantin), theils durch Alkalien oder Ammoniak und SO^2 (Thionursäure etc.) eine grosse Zahl von neuen Körpern abgeleitet werden können, erhält man aus der Harnsäure durch Eintragen von reiner Ūr in Salpetersäure von

1,4 spec. Gewicht mit der Rücksicht, dass die Erwärmung nicht bedeutend steigt; es scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab. Mit 6 At. Wasser bildet es grosse farblose Rhomboëder, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es leicht löslich und färbt in seiner Lösung die Haut braunroth; sein Geschmack ist metallisch säuerlich, seine Reaktion sauer, aber es bildet mit Basen keine Salze. Durch Einleiten von SH in seine Lösung wird es in Alloxantin ($C^8H^5N^2O^{10}$) [1]) verwandelt; dieses geschieht auch noch, wenn Alloxan mit H im Entstehungsmomente zusammentrifft. Das Alloxantin enthält bloss 1 At. H mehr als das Alloxan, krystallisirt in vierseitigen farblosen Säulen, die sich in ammoniakalischer Luft roth färben, ist in Wasser schwer löslich und sauer. Mit Barytwasser gibt es einen veilchenblauen Niederschlag. Durch Erwärmen des Alloxans mit Barytwasser entsteht die Alloxansäure, welche aus dem Alloxan durch Verlust von 2 At. HO hervorgeht; sie krystallisirt schwierig in warzenförmigen Krystallen und schmeckt stark sauer; beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in CO^2, die in Wasser unlösliche Leucotursäure und das leicht lösliche, indifferente Difluan.

$$\underbrace{{}^2(C^8N^2H^2O^8)}_{\text{Alloxansäure}} + 2\ aq = \underbrace{C^6N^2H^2O^5}_{\text{Leucotursäure}} + \underbrace{C^6N^2H^4O^5}_{\text{Difluan}} + 2\ HO + 4\ CO^2$$

Die Lösungen der alloxansauren Salze verwandeln sich durch Erhitzen in mesoxalsaure Salze neben Harnstoff.

$$\underbrace{C^8N^2H^2O^8}_{\text{Alloxansäure}} + 2\ aq = \underbrace{2\ C^3O^4}_{\text{Mesoxalsäure}} + \underbrace{C^2N^2H^4O^2}_{\text{Harnstoff}}$$

Alloxan, [2]) Alloxantin und Allantoin innerlich gegeben, liessen sich im Harn nicht wieder nachweissen (Wöhler und Frerichs).

Wird die Auflösung von $\overline{Ur}$ in Salpetersäure bis auf einen gewissen Grad eingedampft, so erzeugt sich die in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirende Parabansäure, deren Salze beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung Wasseratome binden, und dadurch in oxalursaure Salze übergehen. Es sind diese Umwandlungen desshalb so merkwürdig, weil sie zeigen, wie durch kleine Differenzen aus manchen organischen Stoffen eine so grosse Anzahl verschiedener Körper erzeugt werden kann.

Wird die Harnsäure mit verdünnter NO^5 völlig eingedampft, so entsteht zuletzt, besonders bei Ammoniakzusatz, eine prächtig rothe Färbung (von der schon früher mehrmals, als der wichtigsten Reaktion auf $\overline{Ur}$, die Rede war); die Ursache dieser Farbe ist das Murexid. Wird nämlich Alloxan, das erste Produkt der Salpetersäure aus der $\overline{Ur}$, oder Alloxantin mit Ammoniak erwärmt, so entsteht Murexid (von *Murex*, Purpurschnecke) oder das purpursaure Ammoniak; es schiesst in prachtvollen, das Licht kantharidengrün reflectirenden Krystallen an, die unter dem Mikroskop granatroth erscheinen, in Wasser sich mit einer reichen Purpurfarbe lösen, und durch Kali sehr schön violett werden. Aus der kalischen Lösung lässt sich durch Erhitzen, bis die Färbung verschwunden ist, und nachherigen Zusatz einer Säure, das Murexan fällen. Liebig und Wöhler

[1]) Eigentlich $C^8N^2H^3O^8 + 2$ aq.

[2]) Scuhr hat auf eine Empfehlung Liebig's hin Alloxan in einer Leberkrankheit mit Erfolg gegeben. (Siehe Archiv für physiol. Heilkunde 1845. S. 217.)

haben gezeigt, dass das Murexid nicht geradezu als das Ammoniaksalz des Murexans betrachtet werden könne, und daher die neuen Benennungen Murexid (ein Amid) und Murexan statt purpursaures Ammoniak und Purpursäure eingeführt.

Schon beim blossen Abdampfen der $\overline{Ur}$ mit Salpetersäure entseht eine rothe Färbung, weil sich neben dem Alloxan gleichzeitig auch NO^5 Ammoniak bildet. — Einige Chemiker sind aber auch geneigt, eine Purpursäure in dem Murexid anzunehmen; es existiren nach ihnen eine Reihe von purpursauren Salzen, alle ausgezeichnet durch ihre Purpurfarbe und das metallische Goldgrün, das sie von einigen Krystallflächen zurückwerfen (Fritzsche); im isolirten Zustand ist die $\overline{Purp}$ nicht bekannt. — Das Murexan ist jedenfalls keine $\overline{Purp}$, indem es mit Basen keine rothen Salze liefert; es krystallisirt in glänzendweissen Schuppen, die geschmacklos, nicht schmelzbar und im Wasser fast unlöslich sind. In Vitriolöl löst es sich, und wird durch Wasser daraus unverändert wieder gefällt.

Das Uramil erzeugt sich beim Kochen von Alloxantinlösung mit Ammoniaksalzen. Es stellt farblose Nadeln von Seidenglanz dar, welche sich in der Luft röthen, und mit NO^5 eine Lösung geben, die sich durch Ammoniak ebenfalls purpurroth färbt (auch hier entsteht aus Alloxan und Ammoniak das Murexid oder aber purpursaures Ammoniak). — Es ist noch nicht entschieden, in welchem Verhältniss die sog. rosige Säure von Proust, welche in dem ziegelfarbenen Harnsediment auftritt, zu dem Murexid steht; sie ist noch nicht rein dargestellt und scheint mit dem Urerythrin (s. die thierischen Farbstoffe) identisch zu seyn. —

Bei den Zersetzungsprodukten des Caffeins werden wir eine Reihe von Materien kennen lernen, welche sich von dem Alloxantin, der Parabansäure und dem Murexid nur durch den Mehrgehalt von 2 C^2H^2 unterscheiden, sonst aber denselben höchst analog sind.

Wir übergehen aus Mangel an Raum die Beschreibung der übrigen künstlichen Umänderungsprodukte der $\overline{Ur}$, wollen aber hier nur noch, als auf eine Thatsache von physiologischem Interesse, darauf hindeuten, dass zwei Harnbestandtheile künstlich auf sehr vielfache Art sich aus $\overline{Ur}$ erzeugen lassen, nämlich Harnstoff und Kleesäure.

Aus dem Guanin (siehe später) hat Unger, übrigens nur einmal, eine Ueberharnsäure dargestellt, die aus $C^{10}N^4H^3O^7 + 2HO$ besteht, und sich, der Zusammensetzung nach, als höheres Oxyd der $\overline{Ur}$ betrachten lässt. Sie krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen, die zwischen den Zähnen knirschen, Lackmus röthen, in Wasser und Säuren schwer, in Alkalien leicht löslich sind. Sie verdient eine nähere Erforschung. (Das sogenannte Harnoxyd siehe später bei Xanthoxyd.)

2. Hippursäure $C^{18}H^9NO^6$.

Diese Säure wurde im Pferdeharn (daher der Name *ἵππος*, Pferd, und *urina*) zuerst aufgefunden, nachher im Harne anderer Kräuterfresser, zuletzt in dem normalen Menschenharne [1] (Liebig). In besonderer Menge findet sie sich in letzterem nach dem Genusse von Benzoësäure, Zimmtsäure oder Bittermandelöl, und es lässt sich diese Verwandlung im Organismus einigermassen begreifen, seit man erkannt hat, dass die Hippursäure eine gepaarte Benzoë-

1) Pettenkofer fand im Harne eines jungen, am Veitstanz leidenden Mädchens eine ganz ausserordentliche Menge von Hippursäure.

säure ist; ihr Paarling ist das stickstoffhaltige Leimsüss (siehe dieses). Neuester Zeit hat sie Verdeil im Blute aufgefunden.

Man bereitet die Hippursäure aus Pferde- oder Kuhharn am besten, indem man denselben mit überschüssiger Kalkmilch versetzt, einige Augenblicke aufkocht, dann heiss durchseiht und so schnell als möglich auf etwa den achten Theil des anfänglichen Volums einkocht; nach diesem wird er mit Salzsäure übersättigt, wo nach dem völligen Erkalten eine ansehnliche Krystallisation von etwas gefärbter Hippursäure erhalten wird. Durch die Wiederholung desselben Verfahrens mit Kalk u. s. w. lässt sie sich völlig entfärben (Gregory). Auf diese Art gewinnt man die ganze Menge der im Harn enthaltenen Hippursäure, während sonst häufig ein beträchtlicher Theil derselben während der Darstellung in Benzoësäure sich umsetzt. (Staedeler hat unlängst dieser leichten Zersetzbarkeit der $\overline{\text{Hipp}}$ durch das Kochen widersprochen, und die Anwendung von Kalk für nicht vortheilhaft erklärt, da er nur die Beimengung von harzartigen Körpern bewirke).

Die Hippursäure krystallisirt gewöhnlich in deutlich ausgebildeten quadratischen Säulen, und unterscheidet sich schon durch die weit grösseren Krystallnadeln, in welchen sie aus ihren Salzen durch Säuren sich ausscheidet, einigermassen von der Benzoësäure. Hauptsächlich aber ist sie von letzterer durch ihr Verhalten beim Erhitzen verschieden, indem dabei Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak sublimiren, zugleich aber brenzliches Oel und später Blausäure entsteht und Kohle zurückbleibt.

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren, und ebenso mit wässerigen Alkalien zerfällt die Hippursäure in Benzoësäure und Glykokoll oder Leimsüss (Dessaigne)

$$\begin{aligned} C^{18}H^{9}NO^{6} \text{ Hippursäure} = \; & C^{14}H^{5}O^{3} \text{ wasserfreie Benzoësäure} \\ & C^{4}\,H^{4}NO^{3} \text{ Glykokoll} \\ & \overline{C^{18}H^{9}NO^{6}}. \end{aligned}$$

Behandelt man die Lösung der Hippursäure in concentrirter NO^5 mit Stickoxydgas, so tritt eine Entwicklung von Stickstoff ein, und man erhält die Säure als deren Amidverbindung die Hippursäure betrachtet werden könnte, nämlich $C^{18}H^{8}O^{8}$ (siehe die Amide). Diese stickstofffreie Säure löst sich leicht in Aether und gibt mit Baryt ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Ihr in heissem Wasser lösliches Silbersalz entwickelt beim Erhitzen Bittermandelöl. Es hat diese von Strecker entdeckte Säure noch keinen besonderen Namen erhalten. — Wird die $\overline{\text{Hipp}}$ mit Bleisuperoxyd und Wasser erhitzt, so entsteht Benzamid, und häufig auch Hipparaffin, eine indifferente Materie, die wegen ihrer Veränderlichkeit durch viele Reagentien diesen Namen *(parum affinis)* erhalten hat. Das Hipparaffin ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 200°, und verbrennt an der Luft mit russender Flamme. Es ist in Wasser sehr wenig, in Aether leicht löslich, und unterscheidet sich auf folgende Weise von der $\overline{\text{Hipp}}$:

$$\begin{aligned} C^{18}H^{9}NO^{6} &= C^{16}H^{8}NO^{2} + C^{2}O^{3} + HO \\ \overline{\text{Hipp}} \quad &= \text{Hipparaffin und Kleesäurehydrat (Schwarz).} \end{aligned}$$

Die hippursauren Salze sind den benzoësauren sehr ähnlich; Schwarz hat neutrale und saure Salze dargestellt. Den Hippursäureäther erhält man,

wenn in eine Auflösung von Hippursäure in Weingeist während der Destillation fortwährend salzsaures Gas eingeleitet wird. Er bildet sich sehr langsam, und seine Entstehung wird daran erkannt, dass die in der Retorte befindliche Masse ölig und dick geworden ist. Versetzt man sie jetzt mit Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das einige Zeit nach seiner Reinigung zu einer krystallinischen Masse gesteht. Dieser Aether erscheint dann in langen, sich fettig anfühlenden Nadeln, die geruchlos sind, aber nach Terpentinöl schmecken. In Wasser ist er schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Liebig hat beobachtet, dass eine alkoholische Hippursäurelösung nach monatelangem Stehen in der Wärme Krystalle von diesem Aether absetzte.

In der jüngsten Zeit ist auch eine Nitrohippursäure bekannt geworden, welche durch Einwirkung von NO^5 auf $\overline{\text{Hipp}}$ entsteht. Wird Nitro$\overline{\text{Bz}}$ innerlich genommen, so erscheint Nitro$\overline{\text{hipp}}$ im Harn. Behandelt man diese Säure mit ClH, so zerfällt sie in Leimzucker und Nitro$\overline{\text{Bz}}$. Bertagnini.

Das sogenannte Omichmyloxyd, das Scharling im Harn beschreibt, ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge von Materien; vielleicht ist zuweilen $\overline{\text{Hipp}}$ darin oder sonst eine Benzoylverbindung oder aber Phenylsäure. Es scheint in den Geruchsmaterien des Harns eine Substanz vorzukommen, welche durch Säuren oder Alkalien analoge Zersetzungen wie die $\overline{\text{Hipp}}$ erleidet, nämlich in eine Säure (Damalursäure) und ein N-haltiges Oel zerfällt. —

Der Ursprung der Hippursäure ist rein nur im thierischen Körper zu suchen: sie selbst, sowie der in ihr enthaltene Paarling (Leimzucker), kommen in den Pflanzen nie vor; aber auch die Benzoësäure, durch deren Paarung die Hippursäure entsteht, stammt wohl in den meisten Fällen aus dem Thierkörper; wenigstens findet sich in den gewöhnlichen Nahrungsmitteln der Menschen keine $\overline{\text{Bz}}$, und der Harn der Kühe ist gleich reich an $\overline{\text{Hipp}}$, ob sie mit Heu oder Runkelrüben gefüttert wurden. Auch ist neuester Zeit nachgewiesen, dass sich aus Proteïn- und Leimstoffen $\overline{\text{Bz}}$ künstlich bilden lässt. Die Hippursäure ist eines der kohlenstoffreichsten Produkte des Organismus. Zuweilen erhält man aus dem Harn von Pflanzenfressern weder Hippursäure noch Benzoësäure, sondern ein bei — 20^0 noch nicht erstarrendes, gewürzhaft riechendes Oel, welches in Dampfform über glühenden Kalk getrieben, Benzol liefert. Durch Alkohol wird es in ein lösliches, dem Perubalsam ähnliches, und in ein darin fast unlösliches farbloses Oel zerlegt. (Schmidt).

3. Die Inosinsäure,

welche neben Kreatin (siehe später) von Liebig aus der Fleischflüssigkeit dargestellt wurde, ist stark sauer und besitzt einen angenehmen fleischbrühartigen Geschmack; abgedampft hinterlässt sie einen Syrup, der nach wochenlangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt; durch Alkohol wird sie aus ihrer wässerigen Lösung in weissen, nicht krystallinischen Flocken niedergeschlagen.

Sie besteht aus $C^{10}N^2H^6O^{10} + HO$. Ihr Kalk- und Barytsalz krystallisiren in perlmutterglänzenden durchsichtigen Blättchen. Die freie Säure, sowie deren lösliche Salze, fällen essigsaures Kupferoxyd; der schön grünblaue Niederschlag ist selbst in siedendem Wasser nicht löslich. Silbersalze werden durch ihre Salze weiss, gallertig gefällt. Ihre Alkalisalze verbreiten beim Erhitzen einen

angenehmen Bratengeruch. Das Hydrat der Säure lässt sich betrachten als: wasserfreie Essigsäure + 2 Oxalsäure + Harnstoff (Liebig), doch ist nicht nachgewiesen, ob sie wirklich diese Materien enthält.

$$\bar{A} = C^4H^3O^3$$
$$2\bar{O} = C^4 \quad O^6$$
$$\text{Harnstoff} = C^2H^4O^2N^2$$
$$\overline{C^{10}H^7O^{11}N^2} = \text{Inosinsäurehydrat.}$$

Nach Liebig und Strecker kann man auch die zwei Hauptbestandtheile der Galle hierher rechnen, nämlich die quaternäre Cholsäure und die quinäre (schwefelhaltige) Choleinsäure. Beide sind gepaarte Säuren, die erste von *Glykokoll*, die zweite von *Taurin*, mit einer und derselben ternären Säure (Cholalsäure). Wir werden sie später beschreiben, wenn ihre Paarlinge besprochen seyn werden.

XVI. Familie: Amide, Imide und Nitrile.

Man kennt bis jetzt theils im isolirten Zustande, theils nur in Verbindung mit anderen Körpern folgende Vereinigungsweisen zwischen Stickstoff und Wasserstoff:

1. $N + H^4$ = Ammonium (ein basenbildendes Radikal, oder zusammengesetztes Metall).
2. $N + H^4O$ = Ammoniumoxyd, oder Ammoniak in den ächten sauerstoffsauren Ammoniaksalzen.
3. $N + H^3$ = Ammoniak oder Ammon; für sich ein basischer Körper, der sich mit Wasserstoffsäuren direkt zu Salzen vereinigt, aber den Sauerstoffsäuren gegenüber nur bei Anwesenheit von Wasser als Basis sich verhält.
4. $N + H^2$ = Amidogen oder in Verbindungen Amid.
5. $N + H$ = Imidogen oder in Verbindungen Imid (?).

Die Verhältnisse des Ammoniums, seines Oxyds und des Ammoniaks (NH^3) sind von der unorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen. Auch vom Amidogen (NH^2) kennt man einige durchaus unorganische Verbindungen (mit Metallen, mit einigen unorganischen Basen und Salzen). Es versteht sich fast von selbst, dass das Ammoniumoxyd mit den organischen Säuren in ähnlicher Weise Salze bildet, wie mit den Mineralsäuren. Aber diese organischsauren Ammoniaksalze sind neuerer Zeit, seit Dumas' Entdeckung des Oxamids, für die theoretische Chemie im höchsten Grade merkwürdig geworden, indem die H-atome des Ammoniums sich darin in einer auffallenden Beweglichkeit befinden, so dass jene Salze weit mehr als die unorganischen Ammoniaksalze geneigt scheinen, ein oder mehrere H-atome in Gemeinschaft mit einer entsprechenden Zahl von Sauerstoffäquivalenten zu verlieren, womit zugleich ihr Charakter als salzartiger Verbindungen eingebüsst wird.

Folgendes Schema mag von der Konstitution der auf die so eben auseinandergesetzte Art (möglicher- oder wirklicherweise) aus Ammoniumoxydsalzen abzuleitenden Materien eine Uebersicht liefern, wobei die Unterscheidung zweier

Reihen, je nachdem der Ausgangspunkt ein neutrales oder saures O-saures Ammoniumoxydsalz ist, am passendsten gewählt werden dürfte:

I. neutrale Reihe:

1. RO^3 [1] + NH^4O das neutrale Ammoniumoxydsalz.
2. RO^3 + NH^3 die Ammonverbindung (oder sogenanntes wasserfreies Ammoniaksalz).
3. RO^2 + NH^2 das neutrale Amid.
4. RO + NH das neutrale Imid?
5. R + N das Nitril.

II. saure Reihe.

1. (RO^3 + NH^4O) + (RO^3HO) das saure Ammoniumoxydsalz.
2. (RO^3 + NH^3) + (RO^3HO) die saure Ammonverbindung.
3. (RO^2 + NH^2) + (RO^3HO) die Amidsäure.
4. (RO + NH) + (RO^3HO) die Imidsäure.
5. (R + N) + (RO^3HO) das saure Nitril.

Eine Vergleichung der Formeln dieses Schemas zeigt auf den ersten Blick, welche Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen den normalen Ammoniumoxydsalzen und den übrigen hier genannten Körpern Statt finden; diese enthalten nämlich alle ein oder mehrere Wasseratome weniger als die entsprechenden Ammoniumoxydsalze, und zwar:

Die Ammonverbindung	1	At. Wasser weniger als das Ammoniumoxydsalz
Die Amidverbindung	2	„ „ „ „ „ „ „ „
Die Imidverbindung	3	„ „ „ „ „ „ „ „
Die Nitrilverbindung	4	„ „ „ „ „ „ „ „

Der H und der O, welche auf die angegebene Weise aus dem Ammoniumoxydsalz austreten können, treten unter der Form von Wasser aus. Sie waren aber im ursprünglichen Salz nicht schon als Wasser vorhanden, sondern es fand sich (wenigstens bis auf 1 At. Wasser) ihr H im Ammoniak, ihr O in der Säure vor, wie aus der Formel

$RO^3 + NH^4O$ oder

$RO^3 + NH^3 + HO$ einleuchtet.

In den „Nitrile" genannten Verbindungen ist aller H des Ammoniums, sammt 4 At. O aus dem ursprünglichen Salze ausgetreten, von welch' letzteren 3 At. O aus der Säure und 1 O aus dem Ammoniumoxyd herrühren.

Die in diese Familie gehörigen Körper sind bis jetzt meist nur in untergeordneter Weise oder theilweise gar nicht in der unorganischen Chemie aufgefunden worden.

Uebrigens war die erste Verbindung des Amidogens, welche bekannt wurde, eine unorganische; Gay-Lussac und Thénard entdeckten nämlich bei ihrer Untersuchung über die Alkalimetalle, dass K und Na in der Wärme NH^3-Gas aufnehmen und unter Abscheidung von H-Gas olivengrüne Verbindungen liefern, welche sich mit HO geradezu in Ammoniak und Alkalihydrat verwandeln und beim Erhitzen NH^3 und N-Metall erzeugen. Dieses Stickstoffmetall selbst erzeugte mit Wasser wieder NH^3 und Alkalihydrat, es musste also aus N + 3 K (o. Na) bestehen, und die olivenfarbenen Substanzen waren NH^2 + M.

1) R sey ein beliebiges Radikal, das mit drei oder mehr Atomen O eine Säure bildet.

Die eigentlichen Ammonverbindungen (oder wasserfreie sog. Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren) sind vorzugsweise in der unorganischen Chemie, namentlich durch Rose, bekannt geworden; in der organischen Chemie existiren sie wohl auch, sind aber bis jetzt hier so wenig erforscht, dass wir ihrer an diesem Orte nur gelegentlich Erwähnung thun können. Es wäre möglich, dass alle sogen. Ammonsalze Amid enthalten, so lässt sich das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak (SO^3NH^3) auch betrachten als:

$$SO^3NH^4O + SO^2NH^2$$

Dagegen sind die Amide, Imide und Nitrile schon gegenwärtig in grosser Anzahl aus den organischen Ammoniaksalzen oder auf andere Weise aus organischen Verbindungen bereitet worden, und die Darstellung einer noch weit zahlreicheren Reihe derselben steht in Aussicht. Ueberdiess ist es mehr als wahrcheinlich, dass sich die Natur solcher Vereinfachungen organischer Ammoniaksalze bedient, um (bei der Mannigfaltigkeit in den Eigenschaften dieser Ammoniakderivate) stickstoffhaltige Materien verschiedener Art und von solcher Beschaffenheit zu erzeugen, wie sie gerade den jeweiligen Bedürfnissen des Lebensprozesses am förderlichsten sind.

Alle diese Substanzen haben das Gemeinsame, dass sie aus sauerstoffsauren Ammoniaksalzen abstammen (oder wenigstens daraus entstehend gedacht werden können), dass sie aber nach dem Vorhergehenden weder Ammoniumoxyd noch die organische Säure des ursprünglichen Salzes mehr enthalten, so dass die Reagentien auf beiderlei Stoffe bei ihnen nicht mehr die sonst gewöhnlichen Wirkungen erzielen. Es ist diess eine natürliche Folge davon, dass in ihnen in Wirklichkeit kein Ammoniumoxyd und keine organische Säure als solche mehr vorhanden sind. Gewöhnlich ergibt sich die Dehydrogenisation ihres Ammoniaks und die Desoxydation ihrer Säure schon aus der blossen Elementaranalyse; doch scheint es nach einigen neuen Forschungen nicht unmöglich, dass zuweilen z. B. Amide noch einige Wasseratome gebunden enthalten, ohne dass sie damit nothwendig zu Ammoniumoxydsalzen werden müssten.

In den allermeisten Fällen aber nehmen die hiehergehörigen Körper bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verschiedener Agentien (namentlich Wärme, Säuren oder Alkalien) wieder alles oder einen Theil des Wassers auf, den sie bei ihrer Entstehung aus Ammoniumoxydsalzen abgegeben hatten, und es regenerirt sich auf diese Weise in ihnen sowohl das Ammoniumoxyd oder Ammoniak als die Sauerstoffsäure. Dieser Uebergang der hiehergehörigen Materien in ein sauerstoffsaures Ammoniumoxydsalz oder mindestens in dessen Componenten (RO^3 und NH^4O) erfolgt meist um so schneller, je weniger die Differenz in dem H- und O-Gehalt des Ammoniumoxydsalzes und des ihm entsprechenden (aber wasserärmeren) Körpers beträgt; es wird demnach gewöhnlich eine Ammonverbindung oder ein Amid leichter wieder zu Ammoniumoxyd und RO^3 werden, als ein Nitril. Ob die Regeneration immer eine allmälig fortschreitende oder eine überspringende ist, ob also ein Nitril zuerst in ein Imid, dann in das Amid etc., und zuletzt erst in das Ammoniumoxydsalz zurückgeführt wird, oder ob ein Nitril unmittelbar wieder in ein Ammoniumoxydsalz übergehen kann, ist in den meisten Fällen nicht sicher entschieden; in einigen entsteht zuverlässig aus dem Nitril zuerst ein Amid.

Die Bildungsweisen und die Eigenschaften dieser verschiedenen Derivate der Ammoniaksalze werden wir bei den einzelnen Gruppen derselben ausführlich besprechen, zu denen wir jetzt übergehen. Die beststudirten Gruppen derselben sind die der Amide und Nitrile, wogegen unsere Kenntniss von den Imiden und organischen Ammonverbindungen noch in der grössten Unvollkommenheit sich befindet.

Zum Schlusse der allgemeinen Betrachtung der vorliegenden Familie müssen wir noch hervorheben, dass nicht bloss Säuren, sondern auch indifferente O-haltige Körper verschiedener Art, z. B. Aldehyde, fähig sind, unter passenden Umständen und unter Wasserabscheidung amidartige Körper zu bilden. Hier aber wirken gewöhnlich 3 Aeq. der organischen Materie auf 2 Aeq. NH^3 ein, unter Abscheidung von 6 At. HO. Gerhardt nennt diese Verbindungen Hydramide. Beispiel: $3\,(C^{14}H^6O^2) + 2\,NH^3 = C^{42}H^{18}N^2 + 6\,HO$, d. h. 3 Aeq. Bittermandel geben mit 2 Ammoniak: 1 Aeq. Hydrobenzamid und 6 At. Wasser.

1. Verbindungen des Amidogens *(Ad.)*.

Das Radikal Amidogen NH^2 ist für sich nicht bekannt. Dagegen ist es fähig, mit einer Reihe von Körpern verschiedenen Charakters Verbindungen einzugehen, welche aber je nach der chemischen Natur des mit ihm verbundenen Körpers theils neutrale, oder saure oder endlich basische Eigenschaften besitzen.

a) Der Typus für die neutralen Amide ist gewöhnlich $RO^2 + NH^2$, wenn RO^2 eine desoxydirte Sauerstoffsäure (RO^3) vorstellt.

b) Der Typus der Amidsäuren (auch Aminsäuren) ist nach dem Vorhergehenden:

$$(RO^2 + NH^2) + RO^3HO$$

also eine Verbindung des neutralen Amids mit dem Hydrat einer Säure.

c) Der Typus der Amidbasen endlich ist das Ammoniak $NH^2 + H$, worin dann der ausserhalb des Radikals (NH^2) befindliche H ersetzt werden kann durch eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die wie namentlich die Alkoholradikale eine dem H analoge Funktion besitzen, also z. B. $NH^2 + C^2H^3$ (Methylamid oder Methylamin).

Wir wollen bei der vorliegenden Familie nur die neutralen und sauren Amide besprechen, um die Amidbasen (wie die Imid- und Nitrilbasen) nicht von ihren nächsten Verwandten, den Alkaloiden, abzureissen, bei welchen wir ihnen dann einen eigenen Abschnitt widmen werden.

Die neutralen und sauren Amide zeigen wichtige Analogieen mit der Gruppe der Aethersalze, wo dann die neutralen Amide den neutralen Aetherverbindungen, die Amidsäuren den Aethersäuren entsprechen. Die Amide, die aus neutralen Ammoniumoxydsalzen durch Verlust von 2 At. H und 2 O entstehen, sind meist selbst wieder neutral, in einigen merkwürdigen Fällen aber auch alkalisch (Alkalamide). Die Amide, die auf dieselbe Weise aus sauren Ammoniumoxydsalzen ihren Ursprung nehmen können, sind Säurehydrate, in welchen das Amidogen die Rolle eines Paarlings spielt, also die Säure nicht sättigt, sondern in Verbindung mit derselben in deren Salze eingeht. Das Wasseratom der Amidsäure wird in ihren Salzen gegen 1 Atom Basis ausgetauscht.

$$(RO^2NH^2 + RO^3HO) + AgO = (RO^2NH^2 + RO^3AgO) + HO.$$

Die Bildungsweise der NH^2 enthaltenden Verbindungen ist eine ziemlich mannigfache. So entstehen sie häufig durch Erhitzen der ihnen entsprechenden O-sauren Ammoniumoxydsalze; durch Destillation solcher Salze mit wasserfreier PO^5; durch Einleiten von Ammoniakgas in eine (am besten alkoholische) Lösung der organischen Säure oder besonders ihrer Aethylverbindung; auch durch Erhitzen von Ammoniak mit solchen Aetherarten in geschlossenen Röhren bis 100°, wobei dann der Aether sich als Alkohol abscheidet, indem er 1 O aus der Säure und 1 H aus dem Ammoniak aufnimmt; durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse chlorhaltige Verbindungen, auf Anhydride, auf weingeistige Lösungen gewisser Säuren etc. — Man benennt die Amide und Amidsäure nach der organischen Säure, deren Rest (nach Abzug eines Theils oder allen O) in ihnen vorhanden ist; so heisst das Amid der Oxalsäure: Oxamid, das der Benzoësäure: Benzamid etc.

In den Amiden und Amidsäuren lässt sich unmittelbar kein Ammoniak nachweisen, ihre wässerigen Lösungen verhalten sich in keiner Weise als Ammoniaksalze; werden sie aber mit Wasser gekocht, so gehen sie häufig in die entsprechenden (neutralen oder sauren) Ammoniumoxydsalze über. Durch die Behandlung mit wässerigen Alkalien entsteht aus ihnen (bei längerer Digestion und besonders bei Erhitzung) das Alkalisalz der regenerirten Sauerstoffsäure, während Ammoniak entwickelt wird. Durch Kochen mit stärkeren Säuren bildet sich deren Ammoniaksalz, und die regenerirte O-Säure des Amids wird frei. Durch salpetrige Säure zerfallen sie in Stickstoff, der als Gas entweicht, in Wasser und in die regenerirte Sauerstoffsäure, also z. B. Oxamid in N, HO und Oxalsäure. Es ist dieses, wie Piria lehrte, ein vortreffliches Mittel, die Natur mancher schwer zerlegbaren Amide zu erweisen. Zur Theorie dieser Zersetzungsweise können folgende Gleichungen dienen:

$$NH^3 + NO^3 = 2\,N + 3\,HO.$$

$$(NH^2 + RO^2) + NO^3 = 2\,N + 2\,HO + RO^3\ (RO^3 = \text{Sauerstoffsäure}).$$

Merkwürdigerweise zeigen mehrere künstlich darstellbare Amide, die nach ihrer Abstammung neutral seyn sollten, schwach basische Eigenschaften; andere neutrale Amide sind geneigt, unter dem Einfluss verschiedener Agentien in ächte Basen überzugehen, und es dürfen diese Beobachtungen als wichtige Winke für die Theorie der Erzeugung mancher natürlichen, organischen Salzbasen gelten. Auf der andern Seite schliessen sich die künstlich dargestellten indifferenten Amide an manche neutrale Nhaltige Naturprodukte an, während die Amidsäuren mit einigen natürlichen stickstoffhaltigen Säuren (z. B. Hippursäure, Cholsäure etc.) in gewissen Beziehungen stehen, ja nach dem früher Erwähnten mit denselben zusammenfallen. Offenbar können demnach aus sauerstoffsauren Ammoniaksalzen wohl so gut natürlich als künstlich eine Menge N-haltiger Materien von den entgegengesetztesten Eigenschaften ihren Ursprung nehmen.

Noch verdienen die neuen Beobachtungen von Laurent und Gerhardt, von Hofmann u. A. unsere ganze Aufmerksamkeit, wonach manche organische Salzbasen in ihren Sauerstoffsalzen durchaus analoge Veränderungen erleiden können, wie die sauerstoffsauren Ammoniaksalze, so dass also auch in ihnen noch einige H-Atome in einem besonderen Grade von

Beweglichkeit sich vorfinden. So hat man schon aus den Anilinsalzen (siehe später) sogenannte Anilide, aus den Morphiumsalzen Morphide u. A. darstellen gelernt, ja man hat in Erfahrung gebracht, dass Amide mit solchen dehydrirten Alkaloidsalzen gepaarte basische Verbindungen eingehen können (z. B. Carbamid + Carbanilid; siehe später bei den Anilinmetarmorphosen),

Die Amethane von Gerhardt sind Amidsäuren, in welchen das hydratische Wasseratom durch 1 At. Aether irgend eines Alkohols ersetzt ist; sie sind also als Doppelverbindungen eines Aethersalzes mit einem Amid, oder als die amidsauren Aether zu betrachten:

z. B. $C^2O^3 + C^4H^5O$ } = oxalsaures Aethyloxyd } = Oxamethan oder oxamid-
$+ C^2O^2 + H^2N$ } = Oxamid } saures Aethyloxyd oder Aethyloxamid.

Auch gepaarte Verbindungen der Amidsäuren (die selbst schon gepaarte Säuren darstellen) scheinen zu existiren; so lässt sich z. B. die Oxalursäure (ein Zersetzungsprodukt der Harnsäure) als eine mit Harnstoff gepaarte Oxamidsäure ansehen; solche Verbindungen haben oft eigentlich eine salzartige Natur, indem der Paarling, der sich mit der Amidsäure verbindet, ein Körper von sehr schwach basischer Art ist, und selbst vielleicht wieder ein Amid darstellt; sie könnten dann als amidsaure Amide angesehen werden.

Es sollen nun im Nachstehenden einige der wichtigsten Amide näher beschrieben werden, um an ihnen detaillirte Musterbilder für die übrigen zu liefern, deren genaue Einzelbeschreibung an diesem Orte der Raum nicht gestattet.

Oxamid $C^2O^3 + NH^2$, also oxalsaures Ammoniumoxyd — 2 Wasser

$$\begin{array}{l} C^2O^3 + NH^4O \\ -\ 2\ (HO) \\ \hline C^2O^2 + NH^2. \end{array}$$

Es entsteht auf sehr mannigfaltige Weise, namentlich aus manchen Cyanverbindungen (s. diese), am einfachsten aber wird es dadurch gewonnen, dass man Ammoniak mit einer alkoholischen Lösung von Oxaläther mischt.

$C^4H^5O + C^2O^3$ } zerfällt dann in $(C^2O^2 + NH^2)$ Oxamid
$+ NH^3$ } und in $(C^4H^5O + HO)$ oder Alkohol.

Häufig erzeugt sich übrigens neben Oxamid hier noch Oxamidsäure.

Das Oxamid ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, ganz neutral, sublimirbar, in Wasser wenig löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser nimmt es 2 At. des letzteren auf, und verwandelt sich in kleesaures Ammoniumoxyd. Im Entstehungsmomente kann sich das Oxamid mit einem Atom wasserhaltiger Kleesäure paaren, wodurch die Oxamidsäure (auch Oxaminsäure. Balard) entsteht.

Die letztgenannte Amidsäure $(C^2O^2 + NH^2) + (C^2O^3HO)$ erhält man durch Erhitzen von zweifach oxalsaurem Ammoniumoxyd im Oelbade bei 220—230°, als gelblichweissen Rückstand, der durch Behandeln mit Wasser gereinigt ein weisses Pulver von saurem Geschmack bildet, das nicht flüchtig, in kaltem Wasser schwer löslich ist, und durch kochendes Wasser sich wieder in saures kleesaures Ammoniumoxyd umwandelt. Das von Dumas beschriebene Oxamethan ist das Aethyloxyd dieser Amidsäure, das Oxamethylan das Methyloxydsalz derselben etc. nach folgenden Formeln:

$(C^2O^2 + NH^2) + (C^2O^3 + C^4H^5O)$ = Oxamethan (Aethyloxamid)
$(C^2O^2 + NH^2) + (C^2O^3 + C^2H^3O)$ = Oxamethylan (Methyloxamid)
$(C^2O^2 + NH^2) + (C^2O^3 + C^{10}H^{11}O)$ = Oxamylan (Amyloxamid).

Das Oxamethan bildet sich durch Zusammenbringen von Oxaläther mit wenig Ammoniak, so dass nur ein Theil des Aethyloxyds aus ersterem (als Alkohol) abgeschieden wird, bei Anwendung von mehr Ammoniak würde aller Oxaläther zu Oxamid werden. Durch Auflösen in Alkohol trennt man dann das Aetheroxamid von dem gleichzeitig gebildeten Oxamid und kleesauren Ammoniak. Es krystallisirt in glänzenden farblosen Blättchen, schmilzt bei 100^0 und sublimirt bei 220^0 unzersetzt. Durch Kochen mit Wasser zerfällt es in Alkohol und zweifach kleesaures Ammoniak. Seine weingeistige oder kalte wässerige Lösung wird durch Kalk- oder Bleioxydsalze nicht gefällt. Das Chloroxamethan besteht aus einer Verbindung von Oxamid mit gechlortem Aethyloxyd.

Die sonstigen Salze der Oxamidsäure haben die allgemeine Formel $(C^2O^2NH^2) + (C^2O^3 + MO)$, worin MO irgend eine Salzbasis ausdrücken soll.

Das Carbamid $(CO + NH^2)$ ist noch nicht ganz rein, sondern immer nur mit Chlorammonium gemengt erhalten worden; Regnault erhielt dieses Gemenge, indem er Chlorkohlenoxydgas auf Ammoniak einwirken liess. Es ist ein farbloser, nicht zerfliesslicher Körper, der sich leicht im Wasser löst, und dem bei den Alkaloiden zu beschreibenden Harnstoff polymer ist, da dieser nach Dumas' Vorgang sich als 2 $(CO + NH^2)$ betrachten lässt. Die Lösung des Carbamids in Wasser fällt Barytwasser nicht, erzeugt aber mit concentrirten Mineralsäuren ein ebenso lebhaftes Aufbrausen wie kohlensaures Ammoniumoxyd. Verdünnte Säuren hingegen bewirken kein Aufbrausen, sondern entwickeln erst nach längerer Zeit einige Kohlensäurebläschen. Merkwürdiger Weise theilt auch der Harnstoff viele dieser Eigenschaften mit dem ihm polymeren Carbamid, indem er auch unter mancherlei Einflüssen durch Wasseraufnahme in kohlensaures Ammoniak zerfällt (siehe die Alkaloide). Eine interessante Paarung des Carbamids werden wir beim Anilin kennen lernen. Nach Laurent existirt auch ein geschwefeltes Carbamid.

Das Urethan ist das Aethyloxydsalz der Carbamidsäure $(CONH^2) + (CO^2AeO)$, das Urethylan der Methyläther derselben Amidsäure. Man bereitet beide Verbindungen durch Uebergiessen der entsprechenden Kohlensäureäther mit Ammoniakflüssigkeit. Das Urethan (von Dumas so benannt, weil es bei Verdopplung seiner Formel als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureäther und 1 At. Harnstoff $[C^2O^2N^2H^4]$, angesehen werden kann), bildet eine farblose, krystallinische, dem Wallrath ähnliche Masse, die bei 100^0 schmilzt, bei 180^0 unzersetzt sublimirt und sich leicht in Alkohol oder Wasser auflöst. Seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt, zerlegen sich aber beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von Alkalien. Merkwürdigerweise liefert Urethan durch Behandeln mit einer warmen Kalilauge keinen Alkohol (Gerhardt). Berzelius betrachtet die bei den Cyanverbindungen zu beschreibende Allophansäure als Carbamidsäure, in welcher 1 At. Wasser ersetzt ist durch 1 At. des hypothetischen Urenoxyds (C^2HNO^2), und nennt sie daher Urencarbaminsäure. Das Amylurethan bildet seidenglänzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 60^0 schmelzen und bei 220^0 unverändert

übergehen. Die Urethane lassen sich auch als doppeltkohlensaure Amide des Aethyls, Methyls, Amyls betrachten, z. B. Aethylurethan = $(C^4H^5NH^2)\ 2\ CO^2$ (Medlock).

Benzamid $(C^{14}H^5O^2 + NH^2)$ entsteht, wenn Chlorbenzoyl mit trockenem Ammoniakgas behandelt wird; es bildet sich dabei Chlorammonium und Amidogen, welches mit dem ternären Radikal Benzoyl in Verbindung tritt. Aus $\overline{Bz}NH^4O$ konnte es bis jetzt nicht gewonnen werden; dagegen erzeugt es sich bei der Behandlung von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser. Es krystallisirt in durchsichtigen, perlmutterglänzenden rhombischen Säulen, ist in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich löslich, und wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Es schmilzt bei 115° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter bittermandelartig riechenden Dämpfen. In Alkohol und heissem Aether ist es leicht löslich. Durch concentrirte Säuren oder Alkalien zerfällt es in Ammoniak und Benzoësäure. Es ist völlig neutral und liefert mehrere nicht uninteressante Substitute; aus einem derselben, dem Nitrobenzamid, lässt sich mit Schwefelammonium das Carbamid-Carbanilid (d. h. Anilinharnstoff, siehe später) gewinnen. Eine Benzamidsäure ist noch nicht aufgefunden.

Das Asparagin (Amid der Aepfelsäure) findet sich in den Spargelschösslingen, in den Keimen und jungen Trieben vielleicht aller Leguminosen. Man gewinnt es durch Auspressen des Saftes aus jungen Bohnen oder Erbsenpflänzchen, Aufkochen desselben (um das Eiweiss zu entfernen) und Eindampfen; die dabei anschiessenden Krystalle können durch mehrmaliges Umkrystalliren gereinigt werden. In den Saamen der Leguminosen ist das Asparagin noch nicht vorhanden, sondern es erzeugt sich erst während des Keimungsvorganges, sowohl im Licht als in der Dunkelheit. Ueber die Art seiner Entstehung, sowie über seine physiologische Bedeutung, ist nichts Positives bekannt; in den Pflanzen, die Blüthen und Früchte angesetzt haben, ist es verschwunden. — Es krystallisirt in grossen rectangulären Octaëdern, ist geruchlos und von fadem Geschmack, in heissem Wasser ziemlich löslich. Nach Piria reagirt es auf Lackmus wie eine schwache Säure, und verbindet sich auch geradezu mit einigen Basen, z. B. mit Kupferoxyd.

Eine Lösung von reinem Asparagin in Wasser verändert sich an der Luft nicht; wenn aber seinen Krystallen auch nur eine Spur von Farbstoff (von der Darstellung her) anhängt, so ist derselbe schon fähig, in jener Lösung eine Gährung einzuleiten; die Flüssigkeit wird alkalisch, stinkend, mit schleimigen Häuten bedeckt und wimmelt von Infusorien; zuletzt findet sich an der Stelle des Asparagins nur bernsteinsaures Ammoniak, indem das Asparagin 2 At. Wasser und 2 At. H aufgenommen hat; durch oxydirende Agentien kann dieses Ammoniaksalz nicht wieder in Asparagin umgeformt werden. Wahrscheinlich geht der Bildung der Bernsteinsäure hier immer die von Aepfelsäure voraus, deren (natürlich gebildetes) Amid das Asparagin darstellt.

Durch Kochen mit starken Säuren verwandelt sich das Asparagin zunächst in die Asparaginsäure und in Ammoniak, welches sich mit der angewandten Mineralsäure vereinigt. Durch Kochen mit starken Basen entsteht unter Ammoniakentbindung deren asparaginsaures Salz. Die Asparaginsäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, ihre Salze sind grösstentheils in Wasser

löslich. Ihr Kalk- und Barytsalz krystallisiren nicht, sondern bilden gummiartige Massen. Charakteristisch ist das Verhalten der Säure, dass sie mit ClH oder Salpetersäure zur Trockne abgedampft, eine in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung mit diesen Säuren eingeht (Wolff). Das Asparagin wie die Asparaginsäure zerfallen unter Einfluss der salpetrigen Säure in reines Stickstoffgas und in Aepfelsäure; hiedurch wurde der Schlüssel zu der Constitution beider Materien von Piria entdeckt. Das Asparagin ist nämlich seiner Zusammensetzung und dem eben erwähnten Verhalten zufolge Maleamid ($C^4H^2O^3 + NH^2$) und die Asparaginsäure = Maleamidsäure ($C^4H^2O^3 + NH^2$ + Aepfelsäurehydrat), wenn man die einfachste Formel der $\overline{Mal}$ annimmt. Es ist hiemit auch die Umsetzung des Asparagins in bernsteinsaures Ammoniak aufgeklärt (siehe Seite 321). Künstlich ist bis jetzt das Asparagin noch nicht erzeugt worden, dagegen hat Dessaignes die Asparaginsäure künstlich gebildet, indem er das saure äpfelsaure Ammoniak im Oelbad bis 180° erhitzte.

Zuerst entsteht hiebei eine röthliche harzähnliche Masse, welche mit Wasser gewaschen, eine amorphe ziegelfarbene Materie hinterlässt. Es ist dieses eine neue N-haltige Säure, welche von der $\overline{Aspar}$ wesentlich verschieden ist (vielleicht ein Imid im im alten Sinne des Worts); sie ist sehr beständig, löst sich in concentrirten Säuren ohne Veränderung. Wird sie 6 Stunden lang mit ClH erhitzt, so untergeht sie eine merkwürdige Metamorphose, welche vollendet ist, wenn Wasser keine Fällung mehr bewirkt. Beim Abdampfen hinterbleibt nämlich dann eine braune krystallinische Säure, welche durch Kohle in farblosen Krystallen erhalten werden kann und mit Ammoniak Asparaginsäure gewinnen lässt. Auch fumarsaures und maleinsaures Ammoniak liefern auf diese Art Asparaginsäure.

Weitere Beispiele von Amiden sind das Acetamid, Metacetamid,[1] Valeramid, Cuminamid, Lactamid, Spiramid, Succinamid, Suberamid, Chrysamid (aus einer Nitrosäure, die aus der Aloë gewonnen wird), die Amide der fetten Säuren (nach Boullay liefern die Fette mit starkem Ammoniak keine Seifen, sondern Amide), die Amide aus gewissen Zersetzungsprodukten des Indigs u. A. Auch substituirte Säuren liefern Amide, so das Chloracetamid (entsteht aus Chloressigäther mit Ammoniak):

$$\underset{\text{Aethyloxyd + Chlor }\bar{A}}{(C^4H^5O + C^4Cl^3O^3)} + NH^3 = \underset{\text{Chloracetamid}}{(C^4Cl^3O^2 + Ad)} + \underset{\text{Alkohol.}}{C^4H^5O + HO)}$$

das Nitrobenzamid. — Fernere Beispiele von Amidsäuren geben die Camphamidsäure von Laurent, die Naphthalamidsäure von Marignac, die Tartramidsäure, die durch Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol befeuchtetes Anhydrid der Weinsäure gewonnen wird, vielleicht die Paramidsäure etc.

Uebrigens kommen auch organische Amidverbindungen vor, die nicht auf organischsaure Ammoniaksalze zurückführbar sind, sondern durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse indifferente Substanzen entstehen (z. B. das später zu erwähnende Furfuramid, das aus dem Kleienöl durch Ammoniak erzeugt wird).

Es leuchtet aus den vorstehenden speziellen Beispielen von selbst ein, dass man die Amide und Amidsäuren als Verbindungen ansehen kann, in welchen

---

[1]) Dumas und Leblanc fanden, dass die Amide der Säuren $C^n H^n + O^4$ durch Erwärmen mit Kalium: CyK geben.

1 At. O durch ein Aequivalent Amidogen ersetzt ist, also Oxamid ist eine wasserfreie Kleesäure, in welcher 1 O durch 1 Ad vertreten ist.

C^2O^3 wasserfreie $\bar{O}$

$C^2O^2NH^2$ Oxamid.

In anderen Fällen kann aber das Amidogen auch den H substituiren; hierher gehört z. B. die Benzaminsäure $C^{14}\underset{Ad}{H^4}O^3 + HO$. In diesen Verbindungen lässt sich das Amid so wenig wie das Chlor in seinen Substituten erkennen, ja es entwickelt die genannte Säure selbst beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak (Hofmann).

Schliesslich ist noch als eine auffallende Erscheinung hervorzuheben, dass durchaus nicht alle Säuren, welche Amide liefern, zugleich auch Amidsäuren geben. Von den fetten Säuren und den ihnen nahe stehenden Säuren sind keine Amidsäuren, und auch keine sog. Imide (die durch Verlust von 2 At. HO aus den Amidsäuren sonst hervorgehen) bekannt. Nur solche Säuren, welche als Anhydride (wasserfrei) existiren können, erzeugen Amidsäuren (und sog. Imide), namentlich aber solche, welche geneigt sind, saure Salze zu liefern, so $\bar{O}$, $\overline{Succ}$, $\overline{Sub}$, $\overline{Camph}$, $\overline{Phtal}$ etc. (Kolbe).

2. Verbindungen des Imidogens (Id).

Auch hier ist das Radikal (Imidogen, NH) für sich durchaus unbekannt. Aber auch seine Verbindungen sind unter allen Abkömmlingen aus den Ammoniaksalzen noch am wenigsten erforscht, und selbst ihre Existenz wurde schon einigemal in Zweifel gezogen. Wir wollen hier wenigstens für zukünftige Forschungen die Rubrik offen erhalten. Nur an der Existenz der Imidbasen ist jetzt nicht mehr zu zweifeln.

a) Typus für die neutralen Imide: $RO + NH$.

b) Typus für die Imidsäuren: $(RO + NH) + RO^3HO$.

c) Typus für die Imidbasen: $NH + 2H$, wornach also 2 Atome H im Ammoniak unbeschadet der basischen Natur der Verbindung ersetzt werden können durch 2 At. eines dem H analogen Körpers (Metall oder Alkoholradikal).

$$NH + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = \text{Biaethylimid.}$$

Auch von den Imidbasen soll erst bei den Alkaloiden ausführlicher die Rede seyn.

Die neutralen Imide wären nach dem oben mitgetheilten Schema neutrale Ammoniumoxydsalze, welche 3 At. H und 3 At. O verloren haben, so dass in ihnen von NH^4O nur noch NH, und von der Sauerstoffsäure ein Rest übrig wäre, in welchem 2 At. O weniger als in der normalen wasserfreien Säure sich vorfinden.

Imidsäuren müssen dann, wenn man consequent verfahren will, solche Verbindungen genannt werden, in welchen ein Imid verbunden wäre mit dem Hydrate einer Sauerstoffsäure.

In dem angegebenen Sinne sind weder Imide noch Imidsäuren bis jetzt mit Sicherheit dargestellt. Dagegen hat man bisher hauptsächlich solche Körper Imide genannt, die aus den zweifach sauren Ammoniumoxydsalzen durch

Verlust von 4 At. Wasser entstehen, und daher sich betrachten lassen als gepaarte Verbindungen wasserfreier Sauerstoffsäuren mit dem neutralen Imid. So ist z. B. von Laurent ein Camphimid und ein Naphthalimid beschrieben worden; letzteres bestände aus 1 At. wasserfreier Naphthalinsäure verbunden mit 1 At. eines neutralen Naphthalimids: $(C^{16}H^5O^7) + (C^{16}H^5O^5 + NH)$. Gottlieb hat auch ein Citraconimid kennen gelehrt.

Vielleicht ist es vorderhand konsequenter, diese sogenannten Imide zu den Nitrilen zu stellen, als deren Verbindungen mit den Säurehydraten sie sich dann, wie später gezeigt werden soll, betrachten lassen. Auch Kolbe hat neuester Zeit eine der unsrigen hier entwickelten Ansicht ähnliche Theorie von den sogenannten Imiden ausgesprochen; er betrachtet nämlich diese Imide als Verbindungen von 1 Aeq. Säurehydrat gepaart mit Cyanverbindungen; (wie wir als Säurehydrate gepaart mit Nitrilen s. diese). Bedenkt man den innigen Zusammenhang der Cyanverbindungen mit den Nitrilen, mit denen sie metamer, oft aber auch identisch sind, so kommen beide Theorieen ungefähr auf dieselbe Erklärungsweise dieser merkwürdigen Verbindungen zurück.

Man hat neuester Zeit gefunden, dass nur entschieden zweibasische Säuren Imide (und die ihnen entsprechenden Anile, s. das Anilin) bilden.

3. Nitrile (auch Nitryle).

a) Typus der neutralen Nitrile $R + N$ (siehe das allgemeine Schema).

b) „ „ sauren Nitrile $RN + RO^3HO$.

c) „ „ basischen Nitrile $N + 3\,H$, worin also alle 3 H-Atome ersetzbar sind durch Alkoholradikale und analoge Körper; eine Nitrilbase ist also z. B. das sogenannte Tritaethylamin, bestehend aus $N + 3\,(C^4H^5)$. Auch diese Basen besprechen wir erst bei den Alkaloiden.

Die neutralen Nitrile sind erst in den letzten Jahren Gegenstände gründlicheren Studiums geworden, wobei sich dann ihre Beziehung zu den neutralen Ammoniumoxydsalzen dahin ergab, dass sie als letztere weniger 4 At. Wasser sich betrachten lassen; es ist demnach von NH^4O in ihnen gar nichts mehr als 1 At. N übrig geblieben, während ausserdem ihre Sauerstoffsäure 3 At. O verloren hat. Beispiel:

benzoësaures Ammoniumoxyd — 4 Wasser = Benzonitril

$$C^{14}H^5O^3 + NH^4O - 4\,HO = (C^{14}H^5 + N)$$

Ganz analog dem Benzonitril sind Cuminonitril (cuminsaures Ammoniumoxyd weniger 4 At. Wasser), Valeronitril, Butyronitril u. A. Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt in einzelnen Fällen durch die trockene Destillation der ihnen entsprechenden Ammoniumoxydsalze, durch die Zersetzung ihrer Amide, zuweilen durch directe Darstellung gewisser Cyanverbindungen, die, wie wir sogleich hier sehen werden, mit den Nitrilen identisch sind. Ferner können durch wasserfreie Phosphorsäure aus gewissen Ammoniumoxydsalzen 4 At. Wasser weggenommen werden, wenigstens hat Dumas aus essigsaurem Ammoniumoxyd durch PO^5 das Acetonitril gewonnen. Ebenso lassen sich aus manchen Amiden Nitryle erhalten, indem man erstere mit PO^5 behandelt oder über glühenden Kalk oder Baryt leitet. Einige Nitrile entstehen auch bei der Zersetzung von Leim- oder Proteïnkörpern mit oxydirenden Mitteln. Ihre Benennung richtet sich nach dem

lateinischen Namen der Säure, die in dem ihnen correspondirenden Ammoniaksalze vorfindlich ist.

Sie sind farblose neutrale Flüssigkeiten von starkem Geruch und brennendem Geschmack, lösen sich weniger in Wasser als in Alkohol und Aether und können (wenigstens theilweise) unter gewissen Einflüssen durch Wiederaufnahme von Wasser in Amid oder Ammoniumoxyd-Verbindungen zurückgeführt werden. (So wird z. B. Cuminonitril durch eine alkoholische Kalilösung zu Cuminamid.) Doch ist es zweifelhaft, ob diese Regeneration immer und vollständig zu erreichen ist. Am interessantesten sind aber die Beziehungen sehr vieler (vielleicht aller) Nitrile zu den Cyanverbindungen von H oder gewissen Kohlenwasserstoffen, Beziehungen, die schon jetzt in manchen Nitrilen als so innig erkannt wurden, dass die letzteren geradezu mit den entsprechenden Cyanverbindungen zusammenfallen. (Dumas, Malaguti und Leblanc.) Freilich kann in manchen dieser Nitrile Cyan nicht direct nachgewiesen werden; es ist aber damit keineswegs dessen Abwesenheit entscheidend bewiesen, da z. B. im Chloräthyl auch das Chlor nicht unmittelbar aufgefunden werden kann. Ueberdies ist es neuester Zeit in der That gelungen, durch Kalium im Cuminonitril (Field), im Butyronitril und anderen ähnlichen Substanzen Cyan zu entdecken.

Nachfolgendes Schema vermag diese Beziehung zwischen Nitrilen und Cyanverbindungen [1]) durch Formeln augenscheinlich zu machen:

			Nitrile	= Cyanverbindungen.
1.	ameisensaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Formonitril	= Blausäure
	$C^2HO^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^2H + N$	$= C^2N + H$
2.	essigsaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Acetonitril	= Cyanmethyl
	$C^4H^3O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^4H^3 + N$	$= C^2N + C^2H^3$
3.	metacetonsaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Metacetonitril	= Cyanäthyl
	$C^6H^5O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^6H^5 + N$	$= C^2N + C^4H^5$
4.	buttersaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Butyronitril	= Cyan + C^6H^7
	$C^8H^7O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^8H^7 + N$	$= C^2N + C^6H^7$
5.	baldriansaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Valeronitril	= Cyanvalyl
	$C^{10}H^9O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^{10}H^9 + N$	$= C^2N + C^8H^9$
6.	capronsaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Capronitril	= Cyanamyl
	$C^{12}H^{11}O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^{12}H^{11} + N$	$= C^2N + C^{10}H^{11}$
7.	benzoësaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Benzonitril	= Cyanphenyl
	$C^{14}H^5O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^{14}H^5 + N$	$= C^2N + C^{12}H^5$
8.	cuminsaures Ammoniumoxyd	— 4 Wasser	= Cuminonitril	= Cyan + $C^{18}H^{11}$
	$C^{20}H^{11}O^3 + NH^4O$	$- 4\ HO$	$= C^{20}H^{11} + N$	$= C^2N + C^{18}H^{11}$

(Frankland und Kolbe.)

Das Oxalonitril wäre Cyan: $C^2O^3 + NH^4O - 4HO = C^2N$. Natürlich gehören aber Cyan und Cyan H, welches dem hypothetischen Formonitril entspräche, nicht mehr zu den ächten Nitrilen; übrigens lässt sich aus Blausäure, wie schon lange bekannt, leicht Ameisensäure und Ammoniak erhalten.

Es ist in der That schon gelungen, aus einigen der genannten Cyanverbindungen die ihnen entsprechenden Sauerstoffsäuren neben Ammoniak darzustellen, so hat man durch wässeriges Kali aus Cyanmethyl: Essigsäure und Ammoniak,

---

[1]) Cyan $= C^2N$, siehe später dessen Familie.

aus Cyanäthyl: Metacetonsäure und Ammoniak gewinnen können, und zwar aus einem Cyanäthyl oder Cyanmethyl, das direct aus Alkoholen dargestellt worden war. Man kann also unzweifelhaft aus den Alkoholen Nitrile gewinnen, indem man in erstere unter der Form von Cyan den N einführt; man kann aber auch, was ebenso bemerkenswerth ist, aus den Nitrilen (also mittelbar aus organischsauren Ammoniumoxydsalzen) nun schon in einigen Fällen Alkoholderivate, sowie die diesen entsprechenden Säuren darstellen. Das Nitril enthält dann immer ein solches Alkoholradikal, das 2 At. C weniger enthält, als die Säure des Ammoniaksalzes, aus welchem das Nitril abgeleitet wurde. (Siehe obiges Schema.)

Der Siedpunkt der diesen Nitrilen entsprechenden Säurehydrate liegt gewöhnlich etwa 50^0 höher als der ihrer Nitrile. Es ist wahrscheinlich, dass man aus vielen Nitrilen geschwefelte Amidé darstellen könne; schon jetzt hat Cahours aus dem Benzonitril ein geschwefeltes Benzamid erzeugt, indem er ersteres in Alkohl löste und durch die Lösung Schwefelwasserstoff leitete.

$$\underbrace{C^{14}H^5N}_{\text{Benzonitril}} + 2\,SH = \underbrace{C^{14}H^7NS^2}_{\text{Sulfobenzamid}}$$

Aller Sauerstoff in dem Benzamid findet sich hier durch Schwefel substituirt.

Auch gechlorte Nitrile sind schon bekannt, z. B. das Chloracetonitril C^4NCl^3, worin also 3 At. H aus dem Acetyl durch Chlor ersetzt sind. Es wurde durch Destillation des dreifach gechlorten essigsauren Ammoniaks bereitet.

Es versteht sich von selbst, dass nur solche Säuren ächte Nitrile liefern können, die mindestens 3 At. O enthalten. Die Nitrile derjenigen Säuren, die mehr als 3 Atome in sich schliessen, müssen sauerstoffhaltig seyn. Kein Nitril ist bis jetzt als Naturprodukt aufgefunden worden. Eines der interessantesten Nitrile ist das Valeronitril, indem es so häufig als Zersetzungsprodukt der Proteïnstoffe und Leimkörper auftritt. Es ist hier als ein Oxydationsprodukt des Leucins zu betrachten (s. Leucin).

Als saure Nitrile (wenigstens dem Ursprunge nach) lassen sich die bisher Imide genannten Verbindungen ansehen; es sind diess nämlich Substanzen, die aus sauren Ammoniumoxydsalzen durch Verlust von 4 At. HO entstehen, und die sich betrachten lassen als Verbindungen neutraler Nitrile mit den Hydraten von Sauerstoffsäuren:

So ist z. B.:

Camphersäurehydrat + Camphonitril =		Laurent's Camphimid;
$2(C^{10}H^7O^3 + HO)$ + $(C^{10}H^7N)$ =		
Naphthalinsäurehydrat + Naphthonitril =		dem sog. Naphthalimid;
$(C^{16}H^5O^7 + HO)$ + $(C^{16}H^5O^4N)$ =		
Opiansäurehydrat + Opianonitril =		Opiammon (Opiimid).
$(C^{20}H^9O^9 + HO)$ + $(C^{20}H^9O^6N$ =		

Diese Körper verdienen übrigens sehr, näher untersucht zu werden; rücksichtlich der Beurtheilung ihrer Constitution wäre besonders der Punkt in's Auge zu fassen, ob in den hier als „saure Nitrile" betrachteten Körpern 1 At. HO gegen 1 At. Metalloxyd ausgetauscht werden kann (analog den Amidsäuren). Die neueste Arbeit von Laurent und Gerhardt über salzartige Verbindungen des Succinimids

könnte dieser Vermuthung Wahrscheinlichkeit geben. (Auch das Camphimid [Camphonitrilsäure] und Phthalimid verhalten sich nach den letzten Untersuchungen als schwache Säuren.) Das Citraconimid ist eine amorphe, bernsteingelbe Masse, welche zähe, in kaltem Wasser unlöslich, geruch- und geschmacklos ist und durch Kochen mit Ammoniak die Citraconaminsäure gibt (Gottlieb).

Von manchen dem Ammoniak analogen organischen Basen (z. B. von Anilin) sind jetzt schon den Amiden (sog. Anilide) und Amidsäuren (Anilidsäuren), sowie den eben erörterten Nitrilsäuren analoge Ableitungen (sog. Anile, z. B. das Succinanil, Camphoranil) dargestellt, welche bei den Alkaloiden besprochen werden sollen. Dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, neutrale Nitrile aus dem Anilin und ähnlichen anderen Basen zu erzeugen (Hofmann).

Die Cyansäure (C^2NO) lässt sich ansehen als $2\,CO^2 + NH^4O - 4\,HO$
die Sulfocyansäure (C^2NS) . . . . $2\,CS^2 + NH^4S - 4\,HS$

Beide verhalten sich also zu der CO^2 oder CS^2 wie eine Art von sauren aber wasserfreien Nitrilen; durch Wasser zerfällt die Cyansäure, durch SH die Sulfocyansäure sogleich in die entsprechende Säure (CO^2 oder CS^2) und in Ammoniak (Debus).

Noch dürfte am Schlusse dieser Betrachtungen über die Verhältnisse der Stickstoffhydrüre in der organischen Chemie auf die Parallele hingedeutet werden, welche Liebig zwischen den Amid- und Acetyl-Verbindungen gezogen hat, und die wir in der Note mittheilen. [1])

XVII. Familie: die Alkaloide oder organischen Basen.

Das Ammoniak, welches den Uebergang zwischen den Metalloxyden und den organischen Basen vermittelt, bildet recht eigentlich den Typus der letzteren. Schon ohne Sauerstoff und ohne Wasser, als blosses Ammon (NH^3) reagirt es stark alkalisch; und das Ammoniumoxyd könnte man schon desshalb, weil es ein zusammengesetztes Radikal enthält, zu den organischen Basen stellen, wenn es Kohlenstoff enthielte. Wir werden weiter unten die frappanten Aehnlichkeiten zwischen Ammoniak und den organischen Basen weiter verfolgen. Eine ganze Reihe von organischen Basen sind als NH^3 zu betrachten, worin 1, 2 oder 3 At. H ersetzt sind durch organische Radikale (Kohlenwasserstoffe).

Wir verstehen unter Alkaloiden organische Salzbasen, also basische Körper mit einem zusammengesetzten kohlenstoffhaltigen Radikal. Sie sind immer mindestens ternär zusammengesetzt, und enthalten am

[1]) Parallele zwischen den Aethylalkohol- und den Ammoniakverbindungen:

Acetyl (Ac) C^4H^3	Amidogen (Ad): NH^2
Oelbildendes Gas: Ac + H	Ammoniak: Ad + H
Aethyl: Ac + H^2	Ammonium: Ad + H^2
Aether: AcH^2 + O	Ammoniumoxyd AdH^2 + O
Aethylchlorür: AcH^2 + Cl	Salmiak: AdH^2 + Cl
Aethyloxydsalze: $AcH^2O + \bar{S}$ . . .	Ammoniumoxydsalze: $AdH^2O + \bar{S}$.
Alkohol: AcH^2O + HO	AdH^2O + HO (vielleicht in den Ammonsalzen? bei Verdopplung ihrer Formel.)
Mercaptan: AcH^2S + HS	Ammoniumsulfhydrat: AdH^2S + SH
Xanthogensäure: $AcH^2O + CS^2$ . .	Schwefelkohlenstoff + Schwefelammonium $AdH^2S + CS^2$
Zeise's Platinverbindung: AcPt + PtCl	weisser Präcipitat AdHg + HgCl.

gewöhnlichsten ausser C noch N und H, wozu sich zuweilen noch O, S und diejenigen Körper gesellen, welche am geneigtesten sind, Substitute zu erzeugen (z. B. Haloide, Cyan oder NO^4). Einzelne Alkaloide, welche entschieden in die organische Chemie gehören, sind N-frei, so namentlich die Oxyde gewisser metallhaltiger zusammengesetzter Radikale (so Kakodyloxyd, Stibaethyloxyd), welche schon im Zusammenhang mit diesen Radikalen beschrieben wurden, und dann die Thénard'schen phosphorhaltigen Basen, welche bloss aus P, C und H zusammengesetzt sind; wir werden sie im Verlaufe bei der vorliegenden Familie beschreiben.

Dem Begriffe der Salzbasen gemäss ist die charakteristische Eigenschaft der Alkaloide die, dass sie mit Säuren bestimmte salzartige Verbindungen eingehen, aus welchen sie durch stärkere Basen gewöhnlich wieder unverändert oder höchstens im Hydratzustande abgeschieden werden können. Hierdurch unterscheiden sie sich namentlich von gewissen ternären N-freien organischen Oxyden, z. B. Aethyloxyd, Methyloxyd, Glyceryloxyd, die zwar ebenfalls mit Säuren oft salzähnliche Verbindungen eingehen, ja selbst die stärksten Säuren vollständig sättigen, allein aus diesen Verbindungen nicht ohne vollständigen Verlust ihrer basischen Eigenschaften sich abscheiden lassen (vgl. S. 177 und 157).

Viele der stärkeren Alkaloide reagiren so stark alkalisch als das Ammoniak, ja manche derselben treiben das letztere aus seinen Salzen aus; andere organische Basen sind so schwach, dass sie auch in ihren Lösungen kaum oder nicht mehr alkalisch reagiren und mit Säuren nur sauer reagirende Verbindungen liefern. Es ist aber dieser geringe Grad von Basicität in derartigen Materien kein Grund, sie von den stärkeren Alkaloiden abzutrennen, denn wir treffen auch in der unorganischen Chemie eine Reihe unzweifelhafter Metallbasen (Metalloxyde), welche einen eben so gering ausgeprägten basischen Charakter zeigen, z. B. die Thonerde, das Eisenoxyd. Die Mehrzahl der Alkaloide bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, aus welchen sie durch Alkalien oder alkalische Erden ausgefällt werden, wenn sie nicht, was aber nur ausnahmsweise vorkommt, im Ueberschusse dieser Fällungsmittel wieder löslich sind. Aus den Salzen vieler schwerer Metalloxyde werden durch die Alkaloide die schweren Metalloxyde, als schwächere Basen, ausgetrieben. Alle ächten Salze der Alkaloide mit Sauerstoffsäuren enthalten, gerade wie die ächten Ammoniaksalze dieser Säuren, mindestens ein Atom Wasser chemisch gebunden; es ist noch zu ermitteln, ob auch wasserfreie sauerstoffsaure Alkaloidsalze existiren von der Art der Ammonverbindungen. Dagegen ist schon jetzt entschieden, dass auch in den sauerstoffsauren Alkaloidsalzen (wenigstens in einigen Fällen) einige H-Atome in einem besondern Zustande der Beweglichkeit oder der Geneigtheit zur Elimination sich befinden, so dass daraus den Amiden, vielleicht auch den Imiden correspondirende Verbindungen hervorgehen können. Die Wasserstoffsäuren verbinden sich mit den Alkaloiden geradezu und ohne Wasseraufnahme, gerade wie das Ammon: und man könnte dieselbe Nomenklatur für die Alkaloidsalze, wie für die Ammoniaksalze durchführen; so wäre z. B. schwefelsaures Chinin eigentlich schwefelsaures Chiniumoxyd, dagegen salzsaures Chinin Chlorchinium zu benennen; das Amid des erstern Salzes müsste dann Sulfochinid genannt werden.

Sehr viele Alkaloide sind Naturprodukte, und zwar namentlich Erzeugnisse des Pflanzenreichs; hier scheinen sie wenigstens zuweilen aus organischsauren Ammoniaksalzen ihre Entstehung zu nehmen, und man hat sie jetzt schon in einigen Fällen als Ablagerungen in den Zellen nachgewiesen (das Berberin, die China-Alkaloide). Ueber die Details ihrer Erzeugung in den Pflanzen fehlen uns meist alle näheren Kenntnisse; doch ist es in der jüngsten Zeit geglückt, rücksichtlich der natürlichen Bildung von einigen Pflanzenbasen ziemlich begründete Vermuthungen aufzustellen (s. Caffein und Columbin). Merkwürdig ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, ja meist jeder Pflanzengattung, soweit sie überhaupt organische Basen enthalten, eigenthümliche Alkaloide zukommen, so dass offenbar die specielle Organisation auf deren Erzeugung den wesentlichsten Einfluss äussert. In manchen Pflanzenfamilien ist die Erzeugung von Alkaloiden eine sehr allgemeine Eigenschaft, in anderen scheint sie wenigstens bis jetzt nur auf Eine oder wenige Species beschränkt, in anderen sind noch gar keine Pflanzenbasen nachgewiesen. Man hat angenommen, dass beim Mangel an der gehörigen Zufuhr von unorganischen Basen von aussen, die Pflanze in sich selbst die Fähigkeit besitze, durch Erzeugung von organischen Basen bis zu einem gewissen Grade diesem Bedürfnisse (zur Sättigung der Pflanzensäure etc.) entgegen zu kommen; doch darf diese Annahme nicht als erwiesen betrachtet werden, und es dürfte daraus kaum ein Gewinn für die Pflanze hervorgehen, da ja die Alkaloide aus Ammoniak zu entstehen scheinen, welches an sich schon als Basis functionirt.

Die Zahl der vom Thierreich erzeugten Alkaloide ist vergleichungsweise eine geringe, doch hat auch sie durch die neueren Forschungen einen nicht unbeträchtlichen Zuwachs erhalten. Die meisten thierischen Alkaloide sind von schwach basischen Eigenschaften, und scheinen als Auswurfsstoffe anzusehen zu seyn; die genaue Kenntniss ihrer Bildung im Thierkörper würde auf die Lehre vom thierischen Stoffwechsel ausserordentliches Licht verbreiten, allein sie fehlt uns leider noch ganz. Es wird immer wahrscheinlicher, dass ihre Bildungsstätte in dem Blute zu suchen ist, doch lässt sich auch diese Annahme noch nicht unwiderleglich erweisen.

Die Anzahl der künstlich darstellbaren Alkaloide ist schon jetzt eine ansehnliche, und sie wächst noch beinahe täglich. Die zahlreichen Verfahrungsweisen dazu werden nachher ausführlich angegeben werden, hier möge nur noch die Bemerkung Platz finden, dass fast alle künstlich dargestellten Alkaloide bis jetzt noch nicht in der Natur fertig gebildet vorgefunden worden sind, und dass es auf der andern Seite noch nicht gelungen ist, ein einziges der von den Pflanzen gebildeten Alkaloide künstlich zusammenzusetzen. Der Harnstoff und das Kreatinin sind dagegen Beispiele von sowohl durch den Lebensprocess als durch die Kunst darstellbaren (thierischen) Alkaloiden; auch scheint die Hoffnung immer gegründeter, dass es in nicht gar zu entfernter Zeit gelingen dürfte, die pflanzlichen Basen im Laboratorium aus anderen organischen Materien zu erzeugen.

Die grosse Mehrzahl der organischen Basen ist schwerer als Wasser (Ausnahmen Coniin, Petinin). Die sauerstoff- und schwefelfreien Basen sind meist ölartige Flüssigkeiten, einige sogar gasförmig; alle anderen sind gewöhnlich fest und krystallinisch (einige amorph, harzartig), in höherer Temperatur schmelz-

bar. Beinahe alle sind im Zustande völliger Reinheit ungefärbt. Die natürlich vorkommenden lenken in ihrer Lösung meist den polarisirten Lichtstrahl ab, welches Vermögen den künstlich erzeugten fehlt (Laurent). Die sauerstoff- und schwefelfreien Alkaloide sind flüchtig, die anderen werden beim Erhitzen zersetzt; nur die flüchtigen besitzen einen Geruch. Der Geschmack der meisten, besonders in ihren Lösungen oder löslichen Salzen, ist bitter oder scharf.

Die arzneilichen Kräfte der Pflanzenalkaloide sind oft sehr ausgezeichnet, so dass sie die Wirksamkeit eines grossen Theils der wichtigsten Arzneimittel aus dem Pflanzenreiche bedingen. Manche von ihnen sind sehr energische tonische Mittel, andere scharfe Reizmittel; viele sind äusserst heftige Gifte und wirken theils als *narcotica* auf das Gehirn oder auf das Rückenmark, theils als heftige *acria*, die leicht Magen- und Darmentzündung hervorrufen. Die Art ihrer Wirksamkeit dürfte erst dann mit Erfolg zu erklären seyn, wenn ihre Umsetzungsweisen gründlich erforscht seyn werden, wozu bis jetzt kaum die ersten Anfänge vorliegen; wenn einige von ihnen beim innerlichen Gebrauch wieder im Harne nachweisbar sind, z. B. Chinin, so muss angenommen werden, dass derjenige Theil des Alkaloids, der nicht wieder in den Auswurfsstoffen erscheint, die Wirkung auf den Organismus ausgeübt habe und dabei umgesetzt worden sey. Die besten chemischen Gegengifte gegen Alkaloidvergiftung im Allgemeinen sind Gerbstofflösungen, Magnesiahydrat, jodhaltiges Jodkalium. Die Ausmittlung solcher Vergiftungen ist häufig ausserordentlich schwierig, ja nach Verfluss einiger Zeit oft geradezu unmöglich: am wichtigsten ist dabei die Darstellung des Alkaloids in reiner Form oder als Salz, weil dann die chemischen Proben gemacht werden können. Von den Methoden zu dieser Darstellung wird alsbald (bei der Lehre von der Bereitungsweise der Alkaloide) ausführlich gehandelt werden. Sehr oft genügen die chemischen Ergebnisse keineswegs und es bleiben dann nur noch physiologische Erkennungsmittel übrig, indem man z. B. kleine Mengen von der möglichst concentrirten, verdächtigen Substanz auf die Pupille von Thieren bringt oder Fröschen eingibt etc., und so deren Wirkungen beobachtet. Einige Alkaloide können selbst inmitten faulender Materie lange unzersetzt sich erhalten, und so noch in faulenden Leichnamen aufgefunden werden (Orfila); andere scheinen sich sehr schnell umzusetzen.

Die reinen Alkaloide sind beinahe alle schwer löslich in Wasser, dagegen viel löslicher in Alkohol; ihre Salze sind in der Regel krystallinisch und häufig weit löslicher als die Basis allein, und in diesem Falle dann oft von stärkerem Geschmack und bedeutenderer Wirksamkeit als letztere. Werden die Salze der Alkaloide unter den Einfluss des voltaischen Stroms gesetzt, so lagert sich die organische Basis am selben Orte ab, wo sich auch die basischen Metalloxyde abscheiden, nämlich am Minus-Pol.

Die Salze der Alkaloide werden gewöhnlich gefällt: durch starke unorganische Basen, zuweilen auch durch kohlensaure Alkalien; dann durch Quecksilberchlorid (meist in weissen Flocken), durch Platinchlorid (fast immer in gelben oder gelbrothen Doppelverbindungen, welche häufig krystallinisch und dem Ammoniumplatinchlorid höchst analog sind); durch Gerbstofflösungen, durch jodhaltiges Jod-Kalium, häufig auch durch Rhodankalium und durch Pikrinsäure.

Die Konstitution der Alkaloide war der Gegenstand vielfacher Speculationen und Vermuthungen; wir wollen in Folgendem die wichtigsten der darüber aufgestellten Theorieen wenigstens andeuten, müssen aber im Voraus erklären, dass die Mannigfaltigkeit im Ursprung, in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften der organischen Basen es zweifelhaft erscheinen lässt, ob man sie alle rücksichtlich der Constitution unter Einen Gesichtspunkt vereinigen könne.

Die Theorie von Berzelius lässt die basische Natur der Alkaloide von dem Ammon (NH^3) abhängen, welches demzufolge in ihnen, gepaart mit organischen Körpern mannigfaltiger Art, immer den wirksamen Bestandtheil ausmache. Nach Berzelius findet sich immer nur Ein Atom NH^3 darin, und wenn die organische Basis mehrere N-Atome enthält, so ist nur 1 N-Atom Bestandtheil des basischen Elements (Ammon), die andern N-Atome dagegen wären als Bestandtheile des chemisch unwirksamen, organischen Paarlings darin anzusehen. Es lassen sich in der That für diese Theorie eine Reihe trefflicher Gründe beibringen, und gerade die Forschungen der neueren Zeit haben ihr gewichtige Stützpunkte geliefert; aber es dürfte sehr fraglich seyn, ob diese Theorie auf alle Alkaloide ausgedehnt werden könne, da manche (z. B. das Anilin) weit ungezwungener als Amide etc. betrachtet werden können. Die wichtigsten Gründe für die Theorie von den gepaarten Ammonbasen sind folgende: die grossen Analogieen des Ammoniaks mit den organischen Basen rücksichtlich des constanten Wassergehalts ihrer ächten sauerstoffsauren Salze, rücksichtlich der Fähigkeit beider, mit H-Säuren sich direct zu vereinigen; rücksichtlich ihrer Doppelsalze, besonders mit Platinchlorid; dann die vielen Beobachtungen über die Entstehung von organischen Basen durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse organische Verbindungen (Thiosinnamin, Furfurin, Amarin); die Entstehung von organischen Basen in so zahlreichen Fällen, wo gleichzeitig Ammoniak frei wird; die entschiedene Existenz von gepaarten Ammoniakbasen (siehe Platinbasen); die Fähigkeit mancher Alkaloidsalze, in amidähnliche Materien sich umwandeln zu lassen. Doch sprechen auch mehrere gewichtige Gründe gegen diese Theorie, z. B. die Thatsachen, dass sie durch Kochen mit verdünnten Alkalien kein Ammoniak entwickeln, und durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht in Ammoniaksalze und den Paarling zersetzt werden können etc.

Die andere, zuerst und vor längerer Zeit schon von Liebig ausgesprochene Ansicht betrachtet das Amidogen (NH^2) als ein Basyl (basenbildendes Radikal), welches mit H oder den ihm analogen Materien ebenso Basen erzeuge, wie die Halyle mit H Säuren entstehen lassen. Der Amidwasserstoff (NH^3) ist ein Alkali, und ebenso können eine Reihe anderer Amidverbindungen basische Eigenschaften zeigen, wenn die mit Amidogen verbundenen Körper dem H ähnliche Functionen haben; hierher gehören nun eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, vielleicht aber auch complicirtere Körper, deren Amidverbindungen nach dieser Theorie die Alkaloide darstellen. Diese Ansicht stützt sich darauf, dass bei der Ersetzung von O-Atomen in organischen Säuren durch Aequivalente von NH^2 so häufig der saure Charakter der ersteren verloren geht ($\left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ NH^2 \end{matrix}\right.$, das Substitut von C^2O^3 ist neutral); dass ferner in der That eine Reihe von Amiden oder amidähn-

lichen Körpern basische Eigenschaften zeigen, dass in den Alkaloiden direct kein Ammoniak nachzuweisen ist, und dass aus gewissen Amiden unter dem Einfluss einiger Agentien entschiedene Alkaloide hervorgehen. Doch lässt sich nicht verkennen, dass man auch bei dieser Theorie noch weit davon entfernt ist, sie auf alle organischen Basen ausdehnen zu können. Aber selbst bei den beststudirten (flüchtigen) Alkaloiden muss sie jedenfalls die Modification erleiden, dass in denselben häufig nicht mehr NH^2, sondern oft nur NH oder gar N allein von den Elementen des Ammoniaks übrig geblieben ist, und dass demnach ebensowohl Imid- und Nitril-Basen, als Amidbasen existiren (s. S. 378).

Es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass sich alle Verhältnisse des Ammoniaks bei den organischen Basen repräsentirt finden, dass also in einigen NH^4O, in anderen NH^3, NH^2, NH oder endlich N allein von den Bestandtheilen des erstgenannten Alkalis übrig geblieben ist, und den basischen Charakter vermitteln hilft. Ohnediess scheint es viel zu viel gefordert, wenn man von einer Theorie über organische Basen verlangt, dass sie für die ganze, ausserordentlich zahlreiche Familie dieser Körper gleich gut passe; wir finden unter ihnen selbst sehr grosse Verschiedenheiten, wie wir sie kaum in der Familie der organischen Säuren bei den verschiedensten Säuren finden. Niemand ist es aber bis jetzt gelungen, eine für alle organischen Säuren (rücksichtlich ihrer Constitution) befriedigende Gesammttheorie aufzufinden.

Die basischen Eigenschaften der organischen Basen hängen in keiner Weise von deren Sauerstoffgehalt ab, denn gerade eine Reihe völlig sauerstofffreier Alkaloide zeigt die stärkste Verwandtschaft zu Säuren. Es ist aber auch das Sättigungsvermögen derselben nicht abhängig von dem Stickstoffgehalt. Nachdem Hofmann entdeckt hatte, dass in gewissen Alkaloiden, die 1 At. N enthalten (wie überhaupt die grosse Mehrzahl derselben), der H sich theilweise durch NO^4 ersetzen lasse, ohne dass die alkalischen Eigenschaften vernichtet würden, versuchte Fresenius eine neue Vorstellung von den Alkaloiden geltend zu machen. Er unterschied nämlich ursprüngliche und abgeleitete Alkaloide; die ursprünglichen sollten immer blos 1 At. N enthalten, in den abgeleiteten sollten 1 oder mehrere H-Atome sich durch NO, NO^2, NO^3 oder NO^4 ersetzt finden; auf diese Art versuchte er, erklärlich zu machen, warum in letzteren Fällen trotz des grösseren N-Gehalts das Sättigungsvermögen nicht zugenommen habe. Uebrigens sprechen bis jetzt bloss einige ganz vereinzelte Fälle von Nitrosubstitutionen in Alkaloiden für die Möglichkeit dieser Vorstellung; dagegen besitzen wir nicht den mindesten thatsächlichen Beweis für die Wirklichkeit einer solchen Substitution durch Stickstoffoxyde in den natürlich vorkommenden, mehr als 1 At. N enthaltenden organischen Basen. Es könnte ebenso gut oder noch wahrscheinlicher angenommen werden, dass die Substitution in solchen Fällen durch Cyan (C^2N), durch NH^2, NH oder N erfolgt sey; Hofmann hat wenigstens gefunden, dass sich mehrere Alkaloide von einfacherer Zusammensetzung geradezu mit Cyan zu neuen, wiederum alkalischen Körpern vereinigen können, ohne dass die Gegenwart des Cyans einen Einfluss auf die Sättigungscapacität der Basis ausüben würde.

Von manchen Alkaloiden ist es jetzt schon mehr als wahrscheinlich, dass sie nicht einfache Paarungen von Ammon oder Amid mit organischen Materien,

sondern von weniger zusammengesetzten Alkaloiden mit organischen Paarlingen sind (siehe Aethylanilin, Piperin, Caffein etc.).

Ueber die Substitution der Alkaloide sind durch Hofmann und Laurent entscheidende Thatsachen aufgefunden worden, aus denen sich die den Gesetzen des elektro-chemischen Gegensatzes widersprechende Wahrheit ergab, dass Chlor, Brom, Jod, ja auch NO^4 fähig sind, an die Stelle von 1 oder mehreren H-Atomen in den Alkaloiden zu treten, ohne dass damit deren basischer Charakter vernichtet würde; doch wird dabei allerdings die alkalische Eigenschaft derselben in höherem oder geringerem Grade geschwächt. Das Chlor zeigt hierbei grosse Neigung, zu 3 At. in die Verbindung einzugehen, also 3 At. H auszuscheiden; solche gechlorte Basen bilden (so gut wie die gechlorten Säuren) Salze, welche eine gewisse Uebereinstimmung zeigen mit den Salzen der ursprünglichen, nicht gechlorten Basen; vielleicht sind sie zum Theil denselben isomorph. Auch das Brom ersetzt nicht selten 3 At. H, z. B. Tribromanilin $C^{12}\begin{matrix}H^4N\\Br^3\end{matrix}$, während Anilin $C^{12}H^7N$ ist. Jod dagegen wirkt sehr schwach ein und scheint immer nur 1 H darin ersetzen zu können; es vermindert (im Gegensatz zu Cl oder Br) die ursprünglichen basischen Eigenschaften kaum oder gar nicht. Das Cyan endlich ist nicht mehr fähig, H in den Basen zu eliminiren, sondern es verbindet sich direct mit denselben; die Cyanbase ist dann häufig (immer?) ein neues Alkaloid, dessen basische Natur gegen zuvor nur unbedeutend verändert ist (Hofmann). Wir werden beim Anilin Gelegenheit finden, diese Verhältnisse im Concreten zu erörtern.

Darstellung der organischen Basen.

1. Der im Pflanzenreich natürlich vorfindlichen:

a. Die flüchtigen dieser Basen gewinnt man durch die Destillation der sie führenden Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali; letzteres dient dazu, sie aus den salzartigen Verbindungen, in welchen sie allermeist in den Pflanzen vorkommen, in Freiheit zu setzen. Das Destillat wird dann mit Schwefelsäure gesättigt, abgedunstet und das schwefelsaure Alkaloid in Alkohol gelöst. Aus diesem krystallisirt meist schon beim Verdunsten das reine Salz, aus welchem durch Destillation über wässriges Alkali die organische Basis ausgeschieden und durch Rectification völlig rein gewonnen wird; letztere erfolgt zur Vertreibung des Wassers, welches zuerst verdampft, während bei dem hohen Siedpunkte der Alkaloide diese erst viel später übergehen.

b. Die nicht flüchtigen Pflanzenbasen werden aus den Pflanzentheilen gewöhnlich mit Wasser ausgezogen, dem etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, seltener etwas Essigsäure beigemischt ist, damit sie sich besser lösen. Die Auszüge werden eingedampft und dann mit doppeltkohlensaurem Alkali, mit Kalk oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, welcher aus dem unreinen Alkaloid besteht, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und dann mit starkem Alkohol erschöpfend ausgekocht: nach Abdestilliren des Alkohols erhält man die organische Basis, aber auch jetzt noch meist stark gefärbt. Zu ihrer Reinigung sind zahlreiche und sehr verschiedene Verfahrungsweisen vorgeschlagen worden, deren besondere Brauchbarkeit sich nach den Eigenschaften der einzelnen Alkaloide richtet. Die

wichtigsten allgemeinen Reinigungsmethoden sind ungefähr folgende: Man bindet die Basis an Schwefelsäure und filtrirt die Salzlösung durch reine Thierkohle; hiebei geht leider viel Alkaloid verloren, indem die Kohle aus den organischen Salzen, so gut wie aus vielen unorganischen, einen bedeutenden Theil ausfällt und zurückhält. — Oder man digerirt die organische Base mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, welches häufig mit den färbenden Beimengungen unlösliche Verbindungen eingeht. — Zuweilen schlägt man auch das Alkaloid mit Gallusgerbsäure nieder, löst den Niederschlag in Alkohol, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirt das gerbsaure Bleioxyd ab, das dann den Farbstoff einschliesst, und entzieht dem Filtrate das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff. Das Schwefelblei selbst besitzt bedeutende entfärbende Kraft. Ist auf eine dieser Methoden ein reines Alkaloidsalz gewonnen, so zersetzt man dieses durch Alkali und krystallisirt das Gefällte aus Alkohol wiederholt um. Einzelne andere Reinigungsweisen der Pflanzenalkalien, sowie die Gewinnung der thierischen Alkaloide sollen bei der Detailbeschreibung der Alkaloide angeführt werden.

Rabourdin hat neuester Zeit das Chloroform zur Gewinnung mancher natürlicher Alkaloide benützt. Er koagulirt zuerst die Pflanzensäfte, um das Eiweiss abzuscheiden, und versetzt dann (z. B. bei der Belladonna) den filtrirten Saft mit Kali und Chloroform (30 Gramm auf das Litre). Nach einiger Zeit scheidet sich das letztere unten ab, welches das Alkaloid in Lösung enthält. Es wird durch Schütteln mit Wasser gewaschen und abdestillirt, bis alles Chloroform übergegangen ist. Die rückständige Basis wird in ein Salz verwandelt, noch einmal durch kohlensaures Kali gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

2. Darstellung der künstlichen organischen Salzbasen: Die Bildungsweisen dieser Kunstprodukte sind für die Lehre von der Konstitution, wie für die Erklärung der Entstehung der natürlichen Alkaloide vom höchsten Werth. Sie sind, wie die neuesten Forschungen gezeigt haben, eben so zahlreich als verschieden.

a. Viele entstehen bei der trockenen Destillation von stickstoffhaltigen Pflanzen- und Thierstoffen für sich oder mit Zusatz von Kali- oder Kalkhydrat. So hat man im Steinkohlentheer schon jetzt eine ganze Reihe von flüchtigen Basen bemerkt (Hofmann, Anderson), und in der neuesten Zeit ist es Stenhouse geglückt, durch zweckmässig geleitete trockene Destillation von Pflanzen- und Thierstoffen mehrere dem Ammoniak sehr ähnliche organische Basen aufzufinden.

b. Aber auch sonst scheint fast überall da, wo durch Zersetzung von stickstoffigen Materien Ammoniak gebildet wird, dasselbe von flüchtigen organischen Basen begleitet zu seyn, die wohl nur desshalb bisher übersehen wurden, weil sie dem Ammoniak selbst in so vielen Punkten zum Verwechseln ähnlich sind (Stenhouse). Sie scheinen hier immer durch Paarung des im *status nascens* befindlichen Ammons mit den Resten von organischen Materien, namentlich mit Kohlenwasserstoffen, zu entstehen. So liefern z. B. Proteïnstoffe und Leimkörper schon beim blossen Kochen mit wässerigen fixen Alkalien, oder bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder bei der Verwesung neben NH^3 noch flüchtige organische Basen; so lassen sich aus Guano (verwesenden Vogelexcrementen) durch Destillation mit Kalk flüchtige Alkaloide

gewinnen. Da in den vorgenannten Fällen pflanzliche Proteïnstoffe nicht dieselben flüchtigen Basen liefern wie die Thier-Proteïnsubstanzen, so glaubte Stenhouse daraus eine wirkliche Verschiedenheit zwischen den Proteïnkörpern des Pflanzen- und Thierreichs erschliessen zu können; doch sind diese alkalischen Zersetzungsprodukte noch viel zu wenig erforscht, als dass schon jetzt dieser Schluss irgend die nöthige Gewissheit erlangen könnte; ausserdem können die Verschiedenheiten dieser Basen auch daher rühren, dass bei jenen Destillationen von Proteïnkörpern im Grossen immer sehr zusammengesetzte Gemenge (so im Fleisch: Gemenge von Proteïnstoffen, Leimgewebe, Kreatin u. A.) der Zersetzung unterworfen worden sind. Wir sehen aber in zahlreichen Fällen die Produkte der trockenen Destillation gewisser Materien dadurch wesentliche Modifikationen erleiden, dass denselben verschiedene andere Körper beigemengt werden.

c. Eine sehr ergiebige und interessante Quelle zur Gewinnung von künstlichen Salzbasen sind neuerer Zeit die Nitroverbindungen geworden, die nach Zinin's vielfach bestätigter Entdeckung häufig durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel, merkwürdige Alkaloide liefern. In letzteren ist dann aller O des substituirenden NO^4 weggenommen, und durch 1 N allein 1 H ersetzt geblieben; zugleich aber treten noch 2 At. H in die Verbindung ein. Folgendes Beispiel mag diese Reaktion erläutern:

$$C^{20}H^{7}_{NO^4} \text{ (Nitronaphthalin)} + 6\,SH = (C^{20}H^{7}_{N} + H^2) \text{ d. h. Naphthalidam}$$

und zugleich sechs At. Schwefel und vier HO, die sich abscheiden.

d. Durch Behandlung von cyansauren Aethern oder von den dem Harnstoff homologen Körpern (s. Harnstoff) mit Kalihydrat sind von Wurtz die merkwürdigen Alkoholbasen dargestellt worden, eine Darstellung, die ihre Analogie findet in der Entstehung des unorganischen flüchtigen Alkalis (Ammoniaks) bei der Zersetzung des Cyansäurehydrats oder des gewöhnlichen Harnstoffs mittelst Kalis. Wie aus C^2NO + aq durch Kalihydrat: CO^2 und NH^3 entstehen, so aus cyansaurem Aethyloxyd: CO^2 und Aethylamin (s. Näheres bei den ternären Basen).

e. Durch Einwirken von starken wässerigen Basen (KO, NaO, BaO, etc.) auf gewisse indifferente quaternäre oder quinäre (noch schwefelhaltige) Materien können manche Alkaloide gewonnen werden. Auch aus Alkaloiden selbst gehen durch diese Behandlung oft neue organische Basen hervor; so entsteht aus dem schwefelhaltigen Alkaloid Thiosinnamin durch Bleioxydhydrat: Schwefelblei, Wasser und die ternäre Basis Sinnamin; durch Erhitzen von Codëin mit Natronkalk: Methylamin und Propylamin.

f. Durch Einwirkung verschiedener Agentien, starker Basen oder auch starker Säuren können aus neutralen Amiden oder ihnen verwandten Materien Alkaloide hervorgehen; so geht das Furfuramid durch Behandlung mit Kali in Furfurin, das Hydrobenzamid in die Basis Amarin über; so wird das neutrale Kreatin durch Mineralsäuren in Kreatinin, durch Baryt in das basische Sarkosin umgeändert.

g. Durch die Spaltung oder Zersetzung sehr complizirter Al-

kaloide können einfachere gewonnen werden; z. B. durch Destillation nicht flüchtiger Basen mit Kalihydrat (Chinolein, Anilin), mit Braunstein und Schwefelsäure etc. Durch Erhitzen mit sehr starker NO^5 entstehen aus vielen natürlichen Alkaloiden gefärbte harzartige Säuren, welche mit Kalilösung gekocht wieder einfachere, O-freie Basen liefern.

h. Ferner entstehen manche Basen geradezu durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse organische Materien (nach Analogie der unorganischen Platinbasen), z. B. das Thiosinnamin.

i. Eine ganze Reihe flüchtiger Basen ist durch Hofmann dadurch dargestellt worden, dass er die Jodide oder Bromide von Alkoholradikalen mit Ammoniak zusammenbrachte. Ihre Erzeugung erklärt sich auf folgende Weise: $NH^3 + C^4H^5 J = C^4H^7N + JH$. Werden so erhaltene Basen dann mit überschüssigem Jod- oder Brom-Aether weiter behandelt, so tritt aus ihnen noch mehr H aus, der durch Aequivalente vom Alkoholradikal ersetzt wird, und es kann so im vorhin erwähnten Falle entstehen:

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} + N$, d. h. ein Ammoniak, worin 2 H durch 2 Aethyl ersetzt sind.

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} + N$, d. h. ein Ammoniak, worin alle H-At. durch Aethylaeq. ersetzt sind.

Die Reihe der auf diese Art darstellbaren Basen ist beinahe unabsehbar. (Vgl. die ternären Basen.)

k. Die phosphorhaltigen (N-freien) Basen sind dargestellt worden durch Destillation von Chloräthern (ClMe, ClAe) über Phosphorcalcium. Einige ganz vereinzelte Bildungsweisen von Alkaloiden werden noch bei der Detailbeschreibung der organischen Basen zur Sprache kommen.

Vor einigen Jahren sind unorganische mit Ammon gepaarte Verbindungen entdeckt worden, die für die Theorie der organischen Basen von unverkennbarer Bedeutung sind, und von denen als einer noch weniger allgemein bekannten Sache hier eine kurze Notiz [1]) beigefügt werden soll. Gros und Reiset haben nämlich zusammengesetzte, Platin, N, H und O, zum Theil auch noch Chlor enthaltende Basen beschrieben, in welchen sich ein mit Platinoxydul oder mit Platinoxychlorür gepaartes Ammoniak annehmen lässt: sie bestehen aus

$PtN\,H^3O = PtO + NH^3$: die Basis b von Reiset genannt.
$PtN^2H^6O = PtO + 2\,NH^3$: die Basis a von Reiset.
$PtN^2H^6OCl = PtClO + 2\,NH^3$: die Basis von Gros.

[1]) Es ist eine Besprechung dieser Pt-haltigen Ammoniakbasen in der organischen Chemie um so nothwendiger, seit die neuesten Forschungen über ächt organische Basen, namentlich über Methylamin und Anilin ergeben haben, dass dieselben, soweit sie sich als organisch complicirtes (durch Kohlenwasserstoffe substituirtes) Ammoniak ansehen lassen, fähig sind, ganz analoge Pt-haltige neue Basen zu liefern. So hat Wurtz ein Methylamin-Platinchlorür ($2\,PtCl + 2\,C^2H^5N$) dargestellt, welches dem Magnus'schen Ammoniakplatinchlorür ganz entspricht, und welches bei Behandlung mit Salpetersäure Krystalle des salpetersauren Salzes einer der Gros'schen Basis analogen Methylaminplatinbasis liefert. Wird ferner das Methylaminplatinchlorür mit Methylamin in einem verschlossenen Gefäss im Wasserbad erhitzt, so erzeugt sich die der Reiset'schen Base analoge Methylaminplatinverbindung, deren Formel $C^4H^9PtN^2$ ist.

Diese merkwürdigen gepaarten Metallverbindungen verhalten sich durchaus als Basen, ja einige derselben sind selbst stärkere Alkalien als das Ammoniak, das sie aus seinen Salzen austreiben, und wirken nahezu ätzend. Sie verbinden sich mit Wasserstoffsäuren in der Art, dass ihr Sauerstoff geradezu mit dem H der Säure Wasser bildet, und deren Radikal sich mit dem Radikal der Platinbasis vereinigt, während Sauerstoffsäuren mit ihnen direkt Verbindungen eingehen. Folgende Zusammenstellung in Formeln mag die Auffassung dieser eigenthümlichen Verhältnisse erleichtern und zugleich die grosse Analogie dieser platinhaltigen Radikale mit dem Ammonium oder ihrer Basen mit dem Ammoniumoxyd darlegen:

	Radikal.	Oxyd.	Chlorid.	SO^3salz.
1. Ammonium	NH^4 . .	NH^4O . .	NH^4Cl .	NH^4O . $+ SO^3$.
2. Erstes Platinradikal .	$PtNH^3$.	$PtNH^3O$ . .	$PtNH^3Cl$.	$PtNH^3O$. $+ SO^3$.
3. Zweites Platinradikal	PtN^2H^6 .	PtN^2H^6O .	PtN^2H^6Cl	PtN^2H^6O $+ SO^3$.
4. Gros'sches Platinradikal	$PtClN^2H^6$.	$PtClN^2H^6O$.	$PtN^2H^6Cl^2$.	$PtN^2H^6ClO + SO^3$.

Laurent und Gerhardt haben unlängst eine zweite Reihe von ganz analog constituirten Platinhaltigen Basen beschrieben, in welcher ungefähr die doppelte Menge von Pt mit Elementen des Ammoniaks verbunden zu seyn scheint.

Gerhardt betrachtet die Platinbasen als Ammoniake, in welchen ein Theil des H durch Platin vertreten ist. Das Platin tritt nach ihm in dieser Rolle in 2 polymeren Modificationen, als Pt (Platinosum) und pt^2 (Platinicum) auf; als ersteres (Pt) vertritt es 1 Aeq. H, als Platinicum vermag dieselbe Menge Platin 2 Aeq. H zu ersetzen. Die auf diese Weise entstehenden platinhaltigen Ammoniake sind entweder einfache Atome, der Formel NH^3 entsprechend, oder durch Vereinigung von zwei einfachen Atomen entstandene Doppelatome (N^2H^6 entsprechend). In diesem Sinn existiren nach Gerhardt folgende 4 Platinbasen:

$NH^2\ Pt$ = Platosamin	$NH\ pt^2$ (Platinamin)
$\left.\begin{matrix} N^2H^5\ Pt \\ (NH^2Pt + NH^3) \end{matrix}\right\}$ = Diplatosamin	$\left.\begin{matrix} N^2H^4\ pt^2 \\ (NH\ pt^2 + NH^3 \end{matrix}\right\}$ (Diplatinamin)

Auch vom Quecksilberoxyd hat Millon eine gepaarte Ammonbase beschrieben, die mit überschüssigem HgO auftritt und ebenfalls eine so kräftige Basis darstellt, dass sie aus Ammoniaksalzen NH^3 austreibt. — Die Wichtigkeit dieser Beobachtungen aus der unorganischen Chemie für die Theorie der Alkaloide wird ohne weitere Auseinandersetzung einleuchten, und rücksichtlich der weiteren Einzelheiten darüber muss auf die unorganische Chemie verwiesen werden. Nach Raewsky bildet das Anilin (ein Alkaloid) mit Platinchlorür drei den oben angegebenen ganz analoge Verbindungen, die violett, rosenroth und granatroth aussehen. —

Die phosphorsauren Salze der Alkaloide zeigen manche Analogie mit den unorganischen Salzen derselben Säure, mit deren Eigenthümlichkeiten Clarke und Graham uns bekannt gemacht haben. Doch sind bei den phosphorsauren Alkaloiden durch Anderson auch besondere Verhältnisse aufgefunden worden, indem bald ein, bald zwei, bald endlich drei Aequivalente von verschiedenen Alkaloiden nöthig scheinen, um mit dreibasischer Phosphorsäure ein normales Salz zu erzeugen. So löst z. B. die letztere, unter gleichen Umständen mit Chinin, Brucin oder Strychnin in längere Berührung gebracht, doch von der ersten Basis drei, von der zweiten zwei, und von der dritten nur ein Aequivalent auf. Das Chinin kann also drei, das Brucin zwei, und das Strychnin ein Atom

Wasser in der dreibasischen Phosphorsäure vertreten. — Elderhorst hat auch krystallinische Verbindungen der Alkaloide mit Flusssäure, Chromsäure, Harnsäure, Boedecker mit Ueberchlorsäure etc. dargestellt.

Die Verbindungen der Alkaloide mit reiner Gallusgerbsäure sind in Wasser schwer- oder unlöslich, meist farblos und schmelzen in gelinder Wärme zu einer harzartigen Masse. In kochendem Alkohol sind sie löslich. — Die weinsauren Alkaloide werden zum Theil durch Alkalien nicht gefällt (ganz in der Art einiger weinsauren Salze der schweren Metalloxyde). —

Einzelbeschreibung der organischen Basen.

Es werden hier nur die theoretisch oder praktisch (namentlich auch medizinisch) wichtigeren Alkaloide näher geschildert werden.

A. Ternäre Alkaloide.

Die gewöhnlichen Bestandtheile dieser Basen sind C, H und N; in einzelnen seltenen Fällen ist statt des letzteren Phosphor vorhanden. Meist sind die ternären Basen auch abgesehen von der Zahl der Elemente einfacher zusammengesetzt als die quaternären, indem sie geringere Mengen von C und H-Atomen enthalten. Die allermeisten enthalten nur Ein Atom N, wenn nicht künstlich eine N-Verbindung (durch Substitution oder Paarung) in sie eingeführt worden ist, wie in den Nitro- oder Cyan(C^2N)-basen.

Alle ternäre Basen sind flüchtig, daher sie in den meisten Fällen durch die Destillation mit starken fixen Basen aus ihren Verbindungen abgeschieden und rein dargestellt werden. — Wenn wir von möglichen und wirklich schon nachgewiesenen Paarungen absehen, so überwiegt bei den ternären Basen die Menge der Kunstprodukte bedeutend, während bis jetzt nur einzelne wenige in einfachen Salzverbindungen als fertiggebildete Produkte der Lebensprocesse aufgefunden sind. Dagegen ist es schon jetzt wahrscheinlich geworden, dass sie die integrirenden Bestandtheile vieler complicirter Alkaloide, besonders des Pflanzenreichs, ausmachen dürften, indem durch Zersetzungsprocesse aus den letzteren solche ternäre Basen abgeschieden werden konnten. Da uns aber in diesen Beziehungen die Synthese bis jetzt nicht zu Hülfe kommt, so muss vorläufig noch dahin gestellt bleiben, ob die aus quaternären Basen erhaltenen ternären in den ersteren schon präexistiren, oder erst durch Zersetzungen erzeugt werden.

Wegen ihrer relativen Einfachheit und wegen der grossen Zahl von Kunstprodukten unter ihnen sind die ternären Basen von allen Alkaloiden am besten studirt, obgleich ihre genauere Erforschung, ja selbst ihre Entdeckung grösstentheils erst in den letztverflossenen Jahren erfolgte.

Gewöhnlich stellen sie ölige, zum Theil stark riechende Flüssigkeiten dar, welche einen brennenden oder gewürzhaften Geschmack besitzen und N-haltige ätherische Oele von basischer Natur heissen könnten (analog den ächten flüchtigen Oelen werden sie an der Luft durch O-Aufnahme meist braun, dickflüssiger, verharzt; ihre so herbeigeführten Veränderungen sind übrigens noch wenig ermittelt). Wir haben schon bei den Camphenen Kohlenwasserstoffe kennen gelernt, die schwach basische Eigenschaften z. B. gegenüber von salzsaurem Gas an den Tag legen; hier nun tritt durch Aufnahme von Ammoniakbestandtheilen in den Kohlenwasserstoff die Basicität in auffallend energischer Weise hervor. —

Einige ternäre Basen sind übrigens auch krystallinisch, und andere wieder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; da sie besonders im letzteren Zustande dem Ammoniak so täuschend ähnlich sind, so wurden sie sehr lange geradezu für letzteres gehalten, und es steht zu erwarten, dass bei genauer Untersuchung manchen vermeintlichen Ammoniakgases sich wenigstens eine Beimengung solcher höchst flüchtigen organischen Basen noch herausstellt.

Die Vorgänge, durch welche die ternären Basen sich hauptsächlich gewinnen lassen, sind bei der Seite 373 gegebenen Aufzählung schon im Allgemeinen angedeutet worden; es sind die *zerstörende Destillation* sowie die *Fäulniss* oder sonstige *Zersetzung vieler N-haltigen organischen* Substanzen, sobald *Ammoniak* und *Kohlenwasserstoffe* im Entstehungsmomente dabei zusammentreffen; dann die Reduktionsprodukte der *Nitrokohlenwasserstoffe*; bei weitem am wichtigsten für die ganze Theorie der organischen Basen und am ergiebigsten für die Gewinnung neuer Alkaloide haben sich aber die *Methoden* von *Wurtz* und *Hofmann* erwiesen, auf welche wir gerade wegen ihrer hohen Bedeutung für die theoretische Chemie hier noch einmal, und zwar ausführlicher eingehen wollen.

Die *Methode* von *Wurtz* gelangt mehr auf einem Umwege und mit weit mehr Schwierigkeiten zum Ziel, als die von Hofmann; doch muss die erste schon desshalb hier beschrieben werden, weil sie die eigentlich bahnbrechende war und zu den schönsten neuen Entdeckungen in der organischen Chemie den Anstoss gab.

Sie beruht auf der *Destillation* einer Reihe von Alkoholderivaten (die wir zwar im Vorausgehenden noch nicht betrachtet haben, deren Constitution aber einfach aus den hier zu gebenden Formeln ersehen werden kann) mit *Kalihydrat*, nämlich der *cyansauren Aether* und der sogenannten *gepaarten Harnstoffe*, welche sich als Verbindungen der cyansauren Aether mit NH^3 betrachten lassen. Wurtz erwies, dass die ternären Basen, als die Analoga des NH^3, sich hiebei vollständig ebenso erzeugen, wie das NH^3 selbst, nämlich immer aus Verbindungen der Cyansäure (C^2NO).

$$\underbrace{(C^2NO + HO)}_{\text{Cyansäurehydrat}} + 2\,(KO\;\;HO) = 2\,(CO^2KO) + \underbrace{(NH^3)}_{\text{Ammoniak}}$$

$$\underbrace{(C^2NO + C^2H^3O)}_{\text{cyansaures Methyloxyd}} + 2\,(KO\;\;HO) = 2\,(CO^2KO) + \underbrace{(NH^2 + C^2H^3)}_{\text{Methylamin}}$$

$$\underbrace{(C^2NO + C^4H^5O)}_{\text{cyansaures Aethyloxyd}} + 2\,(KO\;\;HO) = 2\,(CO^2KO) + \underbrace{NH^2 + C^4H^5)}_{\text{Aethylamin.}}$$

Wir sehen schon hieraus, dass die genannten flüchtigen Basen (Methyl- und Aethyl-amin) sich von ihrem Prototyp NH^3 nur dadurch unterscheiden, dass in ihnen 1 H des Ammoniaks substituirt ist durch ein Aequivalent eines Alkoholradikals. Ganz entsprechend sind die Zersetzungen der gepaarten Harnstoffe, wie die nachstehenden Gleichungen genügend erläutern werden:

$$\underbrace{(C^2NO + NH^3 + HO)}_{\text{Harnstoff.}} + 2\,(KO\;\;HO) = 2\,(CO^2KO) + NH^3 + NH^3$$

$$\underbrace{(C^2NO + NH^3 + C^2H^3O)}_{\text{Cy Methyloxydammoniak oder Acetylharnstoff.}} + 2\,(KO\;\;HO) = 2\,(CO^2KO) + NH^3 + \underbrace{NH^2C^2H^3}_{\text{Methylamin.}}$$

Hofmann's Verfahren gründet sich auf die Behandlung der Bromide der Alkoholradikale mit Ammoniak (besonders in der Hitze und in verschlossenen Röhren; die Chloride und Jodide fand er dazu weit weniger passend); die so erzeugten bromwasserstoffsauren Basen isolirte er durch Destillation mit Kali. Den Vorgang bei dieser Bildung von flüchtigen Basen mag das Beispiel des Aethylamins verdeutlichen:

$$\underset{\text{Aethylbromid}}{AeBr} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} = \underbrace{(AeNH^2) + BrH}_{\text{bromwasserstoffsaures Aethylamin.}}$$

Die auf diese Art gewonnenen Basen, welche sich als Paarungen von Kohlenwasserstoffen (binären Radikalen) mit Amidogen betrachten lassen, nannte daher Hofmann Amidbasen; sie sind die ersten Kohlenwasserstoffsubstitute des Ammoniaks, z. B.

$$N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} = \text{Ammoniak} \qquad N + \left.\begin{matrix}H\\H\\C^2H^3\end{matrix}\right\} = \text{Methylamin} \qquad N + \left.\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right\} \text{Aethylamin.}$$

Es ist wahrscheinlich, dass alle Radikale der Säurenhydrate $C^n H^n O^4$ und demnach auch die Radikale der ächten Alkohole, solche Verbindungen mit Amidogen eingehen. Schon jetzt kennt man derartige basische Amide von Kohlenwasserstoffen, deren Alkohol noch nicht einmal aufgefunden ist. Es hat also auch die Zahl der Alkoholbasen, wie die der Aldehyde und der Säuren $C^n H^n O^4$ bei unseren chemischen Forschungen die Zahl der dargestellten Alkohole überholt.

Behandelt man die Amidbasen mit weiteren Quantitäten von Bromäther, so lässt sich häufig die Imidbase desselben Kohlenwasserstoffs, oder das zweite Kohlenwasserstoffsubstitut des Ammoniaks erzeugen:

$$N + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \qquad N + \left.\begin{matrix}H\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} = \text{Dimethylamin} \quad N + \left.\begin{matrix}H\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} \text{Diaethylamin.}$$

Ja, in einigen Fällen ist durch ferneres Einhalten derselben Procedur, also diessmal durch Behandlung der Imidbasen mit weiterem Bromäther, die Darstellung der Nitrilbasen oder der dritten Kohlenwasserstoffsubstitute des Ammoniaks erreicht worden:

$$N + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \qquad N + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} \text{Trimethylamin} \quad N + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} \text{Triaethylamin.}$$

Es leuchtet nach dem Vorhergehenden von selbst ein, dass jedem binären Radikal, welches die Fähigkeit besitzt, H zu substituiren, möglicherweise dreierlei Basen (eine Amid-, Imid-, Nitril-Base) zukommen. Es kommt aber hiezu eine weitere Möglichkeit, dass nämlich verschiedene Kohlenwasserstoffe gleichzeitig H-Aequivalente in dem Ammoniak ersetzen (eine Möglichkeit, an deren Wirklichkeit nicht zu zweifeln ist), z. B. in der Art folgender bis jetzt noch ideeller Basis:

$$N + \begin{matrix}C^2H^3\ (Me)\\C^4H^5\ (Ae)\\C^{10}H^{11}\ (Am)\end{matrix} \quad \text{d. h. Methylaethylamylamin}$$

Aus diesen Combinationen ergibt sich zunächst eine unglaublich grosse, früher entfernt nicht geahnte Menge basischer organischer Materien, die auf wunderbar einfache Weise durch Paarung von binären Radikalen mit Ammoniakbestandtheilen sich erzeugen, eine Menge, die noch überdiess ausserordentlich

vergrössert werden dürfte durch das ganze Heer von Substitutionen in den Kohlenwasserstoffen selbst. Ferner aber lässt sich hieraus eine Einsicht in die Gründe der merkwürdigen und ungemein zahlreichen Metamerieen gewinnen, welche unter den ternären Basen vorkommen. Es wurde schon Seite 52 ein interessantes Beispiel hievon beigebracht, zu welchem hier noch ein Zusatz beigefügt werden soll. Die Formel $C^{18}H^{13}N$ drückt genau die Zusammensetzung von drei wesentlich verschiedenen Basen aus, die sogar in verschiedene Abtheilungen der ternären Basen gehören:

$$\text{Cumidin } C^{18}H^{11} + NH^2 \text{ ist eine Amidbase,}$$

$$\text{Aethylotoluidin } \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{14}H^7 \end{matrix}\right\} + NH \text{ ist eine Imidbase,}$$

$$\text{Methylaethylophenylamin } \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right\} + N \text{ ist eine Nitrilbase.}$$

Die Anzahl solcher scheinbaren Isomerieen, die in Wahrheit aber ächte Metamerieen sind, steigert sich um so mehr, je höher wir auf der Leiter der organischen Verbindungen hinaufsteigen. Hofmann hat berechnet, dass das Diamylphenylamin $C^{32}H^{27}N$ eine Formel besitzt, die für 20 verschiedene (metamere) Basen den allgemeinen Ausdruck gleich richtig angibt, und welche der Fortschritt der Wissenschaft ohne Zweifel nach und nach in's Leben rufen wird.

Es ist bis jetzt noch nicht sicher ausgemacht, welche Constitution in Wirklichkeit einer Reihe von natürlichen ternären Basen zukommt; das aber dürfte als entschieden anzusehen seyn, dass sie alle Amid-, Imid- oder Nitril-Basen im eben entwickelten Sinne darstellen, soweit sie bloss 1 At. N enthalten. Ueber diejenigen seltenen Fälle, wo in ternären Alkaloiden mehr als Ein N-Atom auftritt, fehlen bis jetzt begründete Vermuthungen; dagegen dürften die noch wenig erforschten phosphorhaltigen Basen mit den vorhin erörterten N-Basen parallel gehen, insofern in ihnen 1 Ph gerade einem At. N entspricht; es wären daher

$$Ph + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\text{basischer} \\ \text{Phosphor H}\end{matrix} \qquad Ph + \left.\begin{matrix} Me \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad Ph + \left.\begin{matrix} Me \\ Me \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \text{und } Ph \left.\begin{matrix} Me \\ Me \\ Me \end{matrix}\right\}$$

die dem Ammoniak, dem Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin correspondirenden Phosphorbasen.

Indem wir die Besprechung der Bildung von ternären Basen aus den quaternären auf die entsprechenden einzelnen Fälle aufschieben, da sich noch wenig Allgemeineres darüber sagen lässt, sollen nun die wichtigsten ternären N-Basen beschrieben werden; am Schlusse dieser Schilderung werden wir dann die Phosphorbasen anknüpfen.

a) Amidbasen.

1. Methylamin ($Me + Ad$) = $C^2H^3 + NH^2$, Methylenammon, Methyliak. [1])

Dieses dem Ammoniak fast in jeder Beziehung höchst ähnliche Alkaloid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, dem Ammoniak ähnlich rie-

[1]) Die Ausdrücke Methylenammon und Methyliak (von Ammoniak) beziehen sich auf die Theorie, dass in diesen Basen ein Kohlenwasserstoff $C^n H^n$ mit Ammoniak, und nicht $C^n H^n + 1$ mit Amidogen gepaart sey.

$$\text{Methylenammon} = C^2H^2 + NH^3.$$

$$\text{Aethyliak oder Aetherinammon} = C^4H^4 + NH^3.$$

Nach dieser Ansicht wären die Amidbasen eigentlich Ammon- (NH^3) Verbin-

chendes Gas, schwerer als die Luft und von allen Gasen in Wasser am löslichsten; bei 12⁰ löst ein Volum Wasser 1040 Vol. des Gases; auch von Kohle wird es sogleich verschluckt. Bei 0⁰ wird es zu einer farblosen Flüssigkeit, die noch nicht zum Gefrieren gebracht werden konnte. Es bläut Lackmus, und gibt mit ClH Nebel, durchaus wie NH^3. Mit K erhitzt, zerfällt es in Cyankalium und 5 H. — Sein Geschmack ist brennend kaustisch; es fällt eine Reihe von schweren Metallsalzen.

Es ist offenbar dem Ammoniak von allen organischen Basen desshalb am ähnlichsten, weil in ihm bloss 1 H (von NH^3) substituirt ist durch das einfachste organische Radikal Methyl. Seine Gewinnung geschieht aus cyansaurem Methyläther oder CyO Methylätherammoniak mit Kalihydrat (s. 377) oder aus Brommethyl mit NH^3 (Hofmann); ferner erzeugt es sich aus manchen quaternären Alkaloiden, so aus Caffein (es ist identisch mit Rochleder's Formylin), aus Morphium (nach Wertheim), aus Codëin und Opian (nach Anderson), indem man diese Basen mit Natronkalk oder Salpetersäure zersetzt. Auch in dem Destillationsprodukt von Knochen tritt es auf. Vom Ammoniak unterscheidet es sich durch seine Fähigkeit, mit gelber Flamme zu brennen. Seine Verbindung mit ClH krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, von der Formel $C^2H^5N + ClH$ (Wurtz) und zerfliesst an der Luft; seine Doppelverbindung mit $PtCl^2$ bildet goldgelbe Schuppen. Ein Amalgam von Methylammonium lässt sich nicht gewinnen. Dagegen sind die den Reiset- und Gros'schen Basen (Seite 374) analogen Verbindungen von Platin und Methylamin dargestellt.

2. Aethylamin (Ae + Ad); $C^4H^5 + NH^2$; Aetherinammon.

Es stellt eine leicht bewegliche, schon bei 18⁰ siedende Flüssigkeit dar, riecht stark ammoniakalisch, schmeckt fast so kaustisch wie Kali, reagirt ebenso und verbrennt mit bläulicher Flamme. Selbst durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether konnte es noch nicht im festen Zustand erhalten werden. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen, und fällt fast alle Metalloxyde, welche von NH^3 gefällt werden. Merkwürdigerweise löst es Thonerde wie Kalilauge auf. Seine ClH-Verbindung ist in absolutem Alkohol löslich und krystallisirt in Blättchen, welche über 100⁰ schmelzen. Sein kohlensaures Salz ist ein weisses, noch stark alkalisches Pulver, welches nach Ammoniak riecht, an der Luft zerfliesst, und kohlensaures CuO wie auch CO^2ZnO auflöst. Wurtz hat auch ein wasserfreies kohlensaures Aethylamin ($C^4H^7N + CO^2$) dargestellt. Mit Oxaläther gemischt, erzeugt das Aethylamin schöne Krystalle von Aethyloxamid ($C^6H^6O^2N^2$), welches sich zum Oxamid so verhält, wie das Aethylamin zum Ammoniak. — Das Aethylamin wird aus CyO AeO oder aus Bromaethyl, wie S. 377

---

dungen, die Imidbasen wären Amide, und die Hofmann'schen Nitrilbasen erst eigentliche Imidbasen. Um Verwirrung zu vermeiden und aus Gründen, die im Nachstehenden von selbst einleuchten werden, halten wir uns hier strenge an die im Texte gegebene Ansicht, welche also Alkoholradikale und ein an H verarmtes Ammoniak in diesen Basen voraussetzt. Man hat auch diese Basen mit den Oxyden der Alkoholradikale parallelisirt; sie lassen sich als solche ansehen, in denen 1 O ersetzt ist durch Amidogen.

angegeben, bereitet; ausserdem erhält man es durch Erhitzen der Aethaminschwefelsäure, welche Strecker durch Einwirkung von trockenem NH^3 auf SO^3 Aethyloxyd darstellte; endlich wieder bei der Zersetzung mehrerer quaternären Basen mit starken Alkalien; Anderson hat es durch Salpetersäure aus Nicotin gewonnen.

Wird Aethylamin mit Chlor zusammengebracht, so erzeugt sich Dichloraethylamin neben salzsaurem Aethylamin:

$$2\,(C^4H^7N) + 3\,Cl = \underset{Cl^2}{C^4H^5N} + (C^4H^7N + ClH)$$

Diese gechlorte Basis ist eine gelbe Flüssigkeit von stechendem Geruch, und siedet bei 91°. Bei der Zersetzung mit Kali bildet sich daraus Essigsäure:

$$\underset{Cl^2}{C^4H^5N} + 3\,KO + HO = C^4H^3O^3KO + NH^3 + 2\,ClK.$$

Wird das Aethylamin mit NO^3 behandelt, so erzeugt sich salpetrigsaurer Aethyläther: $C^4H^7N + 2\,NO^3 = (C^4H^5O + NO^3) + 2\,HO + 2\,N$, ganz ebenso entsteht aus Amylamin durch NO^3: NO^3 Amyläther.

Das Aethylamin ist metamer mit Dimethylamin.

3. Amylamin (Valeramin) $C^{10}H^{11} + Ad$, Amyliak.

Man bereitet es leicht aus CyO Amyläther durch Kochen mit Kali; wird das Destillat mit ClH gesättigt, so gewinnt man weisse, sich fettig anfühlende Schuppen von ClH Amylamin, woraus durch Destillation mit Kalk das reine Alkaloid erhalten wird. Es ist eine ammoniakalisch riechende, brennend und bitter schmeckende Flüssigkeit, von sehr analogem Verhalten wie 1 und 2. Sie siedet bei 95° und hat ein spec. Gew. von 0,75. Chlorsilber und Kupferoxydhydrat werden von Amylamin schwerer gelöst, als von Methyl- und Aethyl-amin.

4. Propylamin $C^6H^7 + NH^2$ (Syn: Metacetamin und Oenylamin).

Während die drei im Vorhergehenden beschriebenen Alkaloide bekannten Alkoholen entsprechen, ist für diese Base der entsprechende Alkohol noch nicht gefunden; dagegen ist das Propyl C^6H^7, also das Radikal des hypothetischen Propylalkohols, vielleicht schon bei der Elektrolyse des baldriansauren Kalis erhalten worden (Kolbe), ferner ist ein Aceton dieses Alkohols (Propion) sowie seine Säure (die Metacetonsäure) bekannt; das Propylen C^6H^6 (s. S. 217) verhält sich überdiess zum Propyl wie das Aetherin oder ölbildende Gas C^4H^4 zum Aethyl.

Da der Propyl-Alkohol oder -Aether nicht aufgefunden ist, kann das Wurtz-sche und Hofmann'sche Verfahren zur Gewinnung des Propylamins nicht Statt finden. Dagegen hat Wertheim dasselbe bei der Destillation von Narcotin mit Alkali und Anderson bei der analogen Zersetzung von Codëin erhalten, wo es übrigens noch von anderen ternären Basen begleitet auftritt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, sehr flüchtig, stark alkalisch, riecht nach Ammoniak und daneben noch nach gesalzenen Häringen (oder auch nach Hummern im Beginne ihrer Fäulniss); seine verdünnte Lösung in Wasser schmeckt schwach bitter. Seine Salze mit ClH und mit SO^3 sind leicht löslich. Viele seiner Eigenschaften (Siedpunkt etc.) sind noch nicht erforscht. Mit NO^3 behandelt scheint es Propyloxyd zu erzeugen, ein entzündliches, mit grüner Flamme brennendes Gas, welches also den ersten bekannten Aether des Propylalkohols darstellen würde (Hofmann).

5. Butylamin $C^8H^9 + NH^2$. (Syn. Butyramin, Butyriak und wahrscheinlich Petinin [1]) Anderson's.

Auch der Alkohol von diesem Alkaloid ist noch nicht dargestellt, dagegen das Radikal C^8H^9 (Butyl oder Valyl), welches schon S. 150 beschrieben wurde. Das Butylamin wurde von Anderson unter den Produkten der zerstörenden Destillation thierischer Materien, namentlich im empyreumatischen Knochenöl entdeckt, worin es neben Aethyl- und Methyl-amin auftritt. Es ist farblos, dünnflüssig wie Aether, riecht scharf stechend, in verdünntem Zustande nach faulen Aepfeln, schmeckt brennend, siedet bei 79⁰ und gibt mit ClH starke Nebel. Mit Wasser und Weingeist lässt es sich in jedem Grade mischen. Durch Chlorkalk wird es nicht gefärbt. Seine Salze sind leicht krystallisirbar, löslich in Wasser und sublimirbar. Seine von Anderson aufgestellte Formel $C^8H^{10}N$ wurde von Gerhardt in $C^8H^{11}N$ verwandelt. Mit Diaethylamin ist es metamer.

6. Anilin oder Phenylamin $C^{12}H^5 + NH^2$,
Syn. Krystallin, Kyanol, Benzidam, Phenamid.

Diese organische Base ist von allen die bestuntersuchte und desshalb bis jetzt theoretisch interessanteste, welche wir kennen. Ihre Analogie mit dem Ammoniak rücksichtlich der Zersetzungen, Paarungen, Substitutionen und Verbindungen lässt sich, wie wir alsbald sehen werden, bis in die kleinsten Specialitäten verfolgen, man könnte sie geradezu eine organische Wiederholung des unorganischen flüchtigen Alkalis nennen.

Das Anilin findet sich im Steinkohlentheer, kann aber auch aus Indigo oder mehreren seiner Zersetzungsprodukte durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten werden; daher sein Name (von Anil, einer Benennung für Indigo). Seine Bereitung aus Nitrobenzid durch SH oder Schwefelammonium ist S. 373 c. an einem Analogon erläutert worden; sie hat dem Anilin zu dem Namen Benzidam verholfen. Durch Erhitzen von phenylsaurem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bis 250⁰ erzeugt es sich ebenfalls (neben Wasser) und kann aus diesem und noch anderen Gründen als Phenamid betrachtet werden. Sehen wir das Phenyloxydhydrat als einen Alkohol (vgl. 259) an, so ist das Anilin das erste Beispiel einer direkt aus einem Alkohol darstellbaren Alkoholbase. Ob es sich auch aus Bromphenyl durch NH^3 erzeugen lässt, ist noch nicht sicher ermittelt.

Im reinen Zustand ist es eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von weinähnlichem Geruch und gewürzhaftem Geschmack. Noch bei — 20⁰ bleibt es dünnflüssig; sein Siedpunkt ist bei 182⁰. An der Luft wird es gelb und verharzt; seine Mischung mit Wasser erzeugt mit ClH Nebel. Eiweiss wird von ihm geronnen. Wegen seiner sehr ausgesprochenen Neigung, mit Säuren krystallisirbare Salze zu bilden, wurde es früher Krystallin genannt. Seine Salze sind farblos, werden aber durch die Luft rosenroth. Ein Fichtenspan in eine Lösung dieser Salze getaucht, wird an der Luft gelb, welche Färbung durch Chlor nicht verschwindet; diese Reaktion ist äusserst empfindlich, aber nicht charakteristisch, indem mehrere andere ternäre Basen sie

[1]) Petinin von πετεινος, flüchtig.

ebenfalls zeigen. Dagegen ist die blaue Färbung des Anilins durch unterchlorigsaure Salze in hohem Grad für dasselbe bezeichnend, und ihretwillen wurde dasselbe Kyanol geheissen. — Innerlich genommen wirkt es nicht giftig und lässt sich im Harn nicht wieder auffinden.

Durch Erwärmen von gleichen Theilen Anilin und Bittermandelöl gewinnt man unter sichtbarer Ausscheidung von Wasser eine Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nachdem sie durch Pressen von der flüssigen Beimengung getrennt worden, krystallisirt man sie aus heissem Alkohol um. Laurent und Gerhardt nennen diese in glänzenden farblosen Blättern krystallisirende Materie Benzoilanilid; sie ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, ohne Geruch und Geschmack, und entsteht aus Anilin und Bittermandelöl unter Ausscheidung von 2 At. HO; sie besteht aus $C^{26}H^{11}N$. Concentrirte Salzsäure löst das Benzoidanilid ohne Veränderung; Kochen mit Kali bewirkt keine Veränderung. —

Während das Anilin sonst unter dem Einfluss der kräftigsten Agentien seinen N nicht abgibt, also z. B. sich ohne Zersetzung über glühenden Natronkalk treiben lässt, wird es durch NO^3 in Phenylsäure, HO und N zerlegt:

$$\underbrace{C^{12}H^7N}_{\text{Phenylamin}} + NO^3 = \underbrace{C^{12}H^5O + HO}_{\text{Phenylsäure.}} + HO + N.$$

Am besten gelingt diese interessante Regeneration der Phenylsäure aus dem Anilin, wenn man letzteres als ClH-saures Salz mit $NO^3 AgO$ erhitzt (Hunt und Hofmann).

Das Anilin liefert durch Substitution eine ganze Reihe neuer Basen (Hofmann), die in jeder Hinsicht von grossem Interesse sind, z. B.:

Chloranilin . .	$C^{12}H^6N$. Cl.	Bromanilin . .	$C^{12}H^6N$. Br.
Dichloranilin . .	$C^{12}H^5N$. Cl^2.	Dibromanilin ·	$C^{12}H^5N$. Br^2.
Trichloranilin .	$C^{12}H^4N$. Cl^3.	Tribromanilin .	$C^{12}H^4N$. Br^3.
Chlorodibromanilin	$C^{12}H^4N$. Cl. $Br.^2$	Jodanilin . . .	$C^{12}H^6N$. J.
Nitranilin . . .	$C^{12}H^6N$. NO^4.	Nitrodibromanilin	$C^{12}H^4N$. NO^4. Br^2.

Alle hier angeführten Substitute sind neue Basen, indem sie mit Säuren eigenthümliche krystallisirbare Salze liefern. Doch sind einige unter ihnen, z. B. das Nitranilin und Tribromanilin, ausserordentlich schwach basisch, so dass sie gar nicht mehr alkalisch reagiren, und ihre Salze immer sauer sind. Sie werden gewöhnlich vom Anilin selbst aus ihren salzartigen Verbindungen abgeschieden. — Das Chloranilin krystallisirt in farblosen Octaëdern, hat wie das Anilin noch einen weinartigen Geruch, und liefert mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhitzt das S. 336 geschilderte Chloranil. Auch die anderen dieser Substitute sind meist krystallinisch, z. B. das sehr flüchtige Trichloranilin, das in zolllangen gelben Nadeln anschiessende Nitranilin u. A. Durch Kaliumamalgam lässt sich aus den Chlor-, Brom- und Jodsubstituten des Anilins das reine Anilin regeneriren.

Cyananilin ist ebenfalls eine neue Basis, die sich aber von den vorhergehenden dadurch unterscheidet, dass sie Cyan (C^2N) nicht als substituirenden Körper enthält, sondern geradezu eine Verbindung von Cyan mit Anilin darstellt. Man bereitet sie durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Anilinlösung, wo sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit bei längerem Stehen die neue Verbindung in Krystallen abscheidet. Die dem Anilin eigenthümlichen Reactionen, die noch seinen Chlor- und Bromsubstituten zukommen, fehlen dem Cyananilin, so das Gelbfärben eines Fichtenspans und das Blauwerden mit Chlorkalk; es ist der Typus in dem Cyananilin nicht mehr derselbe, weil das Cyan ohne Abscheidung von H in die Atomgruppe eingetreten ist. Das Cyananilin ist nicht mehr ohne Zersetzung flüchtig und reagirt neutral, sein salzsaures Salz (ClH + Cyananilin) schiesst in farblosen Krystallen an, ist in Wasser sehr löslich und von süssem Geschmack. Das Cyananilin liefert ein merkwürdiges Beispiel einer Paarung des zweiten Grades; das Anilin selbst ist fast sicher als ein mit Ammon (oder Amid) gepaarter Kohlenwasserstoff anzusehen, und hier ist noch Cyan als Paarling zu der gepaarten Ammonbase hinzugekommen.

In Vitriolöl löst sich das Cyananilin mit violetter Farbe und entwickelt beim Erwärmen gleiche Volumina CO^2 und CO; beim Erkalten erhält man eine Krystallmasse, welche neben schwefelsaurem Ammoniumoxyd eine neue Säure, Sulfanilsäure, enthält:

$$\underbrace{C^{14}H^7N^2}_{\text{Cyananilin}} + 2\,(SO^3HO) + 2\text{ aq.} = CO^2 + CO + \underbrace{C^{12}H^7NS^2O^6}_{\text{Sulfanilsäure}} + SNH^4O$$

Melanilin: Leitet man trockenes Chlorcyangas (siehe die Cyanverbindungen) in wasserfreies [1]) Anilin, so findet eine energische Reaction statt und zuletzt entsteht ein harzartiger brauner Körper, welcher das salzsaure Salz einer neuen Basis, Melanilin, darstellt. Es ist dasselbe eine Verbindung von unverändertem Anilin mit einem durch Cyan substituirten Anilin, d. h. $C^{12}H^7N + (C^{12}H^6N + Cy)$. Seine Bildung beruht auf einer blossen Umlagerung der Atome von 2 Aeq. Cyananilin und 1 At. Chlorcyan: $2\,(C^{12}H^7N) + ClC^2N = (C^{26}H^{13}N^3 + ClH)$. Es krystallisirt in farblosen, bitter schmeckenden Blättchen und reagirt kaum alkalisch, bildet aber mit den meisten Säuren krystallisirbare, farblose Salze, welche oft ganz neutral sind, bitter schmecken und durch Alkali gefällt werden. — Merkwürdigerweise können in dem Melanilin mehrere Atome H gegen Chlor, Brom, NO^4 ausgetauscht werden, und alle diese Substitute sind ebenso viele neue Basen. Selbst ein Dicyanomelanilin ist von Hofmann bereitet worden; es stellt eine mehrfach gepaarte Base dar, bestehend aus: Cyananilin und einem Anilin, in welchem 1 H durch 1 Cy sich vertreten findet; es löst sich in Säuren und wird daraus durch Alkalien wieder gefällt. Mit Säuren bildet es keine krystallisirbare Salze.

Mit Platinchlorür, mit Schwefelcyan, mit dem ätherischen Senföl, mit Schwefelkohlenstoff liefert das Anilin ganz analoge Verbindungen und Umsetzungen, wie wir sie vom Ammoniak kennen. Die auffallendste Uebereinstimmung mit letzterem erweist es aber in seinem

[1]) Wenn dabei Wasser in's Spiel kommt, so erzeugt sich das später zu schildernde Carbamid-Carbanilid.

Verhalten zu Cyansäure, in der Existenz der Anilide, der Anilidsäuren und der Anilidbasen.

Leitet man Cyansäuregas (CyO) in wasserfreies Anilin, oder vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Anilin mit cyansaurem Kali, so erhält man nadelförmige Krystalle, in welchen sich nach Hofmann keine Cyansäure und kein Anilin mehr nachweisen lassen, obgleich sie die procentische Zusammensetzung des cyansauren Anilins auf das Vollständigste besitzen. Hofmann hebt diese Aehnlichkeit zwischen cyansaurem Anilin und dem anomalen cyansauren Ammoniumoxyd (siehe später) hervor, und da letzteres Harnstoff heisst, nennt er das Anilinsalz: Anilinharnstoff. Dieser Körper löst sich schwer in kaltem, reichlich in siedendem Wasser und kann mit verdünnten Säuren oder Alkalien ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden. Dagegen entwickelt schmelzendes Kalihydrat daraus Anilin. Uebrigens vereinigt sich diese von Hofmann entdeckte Verbindung nicht mit Säuren, wie der gewöhnliche Harnstoff. Hofmann erklärt sie für eine Verbindung von dem Amid der Kohlensäure ($CO + NH^2$) mit dem diesem Carbamid entsprechenden Carbanilid ($C^{12}H^6N + CO$), d. h. einem kohlensauren Anilin (Aniliumoxyd) weniger 2 HO. ($CO^2 + C^{12}H^7N + HO$) − 2 HO = $CO + C^{12}H^6N$). In der That fand er diese Anschauung dadurch bestätigt, dass jener Körper beim Schmelzen sich zerlegt in Carbamid, das isolirt nicht bestehen kann und sogleich sich weiter zersetzt, und in Carbanilid. Wir stossen demnach hier auf eine gepaarte Verbindung eines Amids mit einem an sich schon gepaarten Amid. — Chancel hat einen wirklichen Anilinharnstoff auf eine von der oben angeführten völlig verschiedene Weise gewonnen, indem er Nitrobenzamid mit Schwefelammonium behandelte. Die so bereitete Verbindung, die sich ebenfalls als Carbamid + Carbanilid ansehen lässt, zeigt durchaus dem gewöhnlichen Harnstoff correspondirende Eigenschaften, und geht namentlich (zum Unterschiede von dem von Hofmann beschriebenen Körper) mit Säuren und Salzen ganz ähnliche Verbindungen ein, wie der wirkliche Harnstoff.

Durch Laurent, Gerhardt, Hofmann und Cahours sind wir jetzt schon mit einer ganzen Reihe von Materien bekannt geworden, die sich zu den sauerstoffsauren (wasserhaltigen) Anilinsalzen durchaus ebenso verhalten, wie die Amide und Amidsäuren zu den Ammoniumoxydsalzen. Wir wollen einige dieser Anilide und Anilidsäuren einzeln anführen:

Das Carbanilid, dessen schon oben als eines Bestandtheils des Anilinharnstoffs Erwähnung geschah, kann aus dem cyansauren Anilin durch Erhitzen rein erhalten werden und krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen, geruchlos sind, aber beim Erhitzen erstickende Dämpfe ausgeben. Man kann es auch durch Einwirkung von Phosgen-(Chlorkohlenoxyd)-Gas auf Anilin erhalten:

$2\,C^{12}H^7N + COCl = C^{12}H^7N + ClH$ und ($C^{12}H^6N + CO$).
2 Anilin + Phosgen = salzsaures Anilin Carbanilid.

Laurent und Chancel haben aus dem Binitrobenzophenon (s. pag. 254) durch Behandlung mit SH eine in blassgelben Nadeln krystallisirende Basis, Flavin dargestellt, welche mit dem Carbanilid isomer ist; sie ist in Wasser kaum, dagegen in Alkohol

und Aether leicht löslich und bildet krystallinische Salze. Ihre Enstehung erklärt sich folgendermaassen: $\underbrace{C^{26}H^8\,(2\,NO^4)\,O^2}_{\text{Binitrobenzophenon}} + 12\,SH = \underbrace{2\,(C^{13}H^6NO)}_{\text{2 Flavin}} + 8\,HO + 12\,S.$

Auch ein Sulphocarbanilid ($C^{12}H^6N + CS$) ist dargestellt.

Beim Eintragen von Kalium in wasserfreies Anilin bildet sich unter H-Entwicklung eine zähe, durch Wasser zersetzbare Masse, Kaliumanilid, ganz entsprechend dem der unorganischen Chemie zugehörigen Kaliumamid:

Kaliumamid $K + NH^2$.
Kaliumanilid $K + NH^2 + C^{12}H^4$.

Durch Destillation von kleesaurem Anilin hat Gerhardt das Oxanilid [1] ($C^{12}H^6N + C^2O^2$), durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anilin das Benzanilid erhalten; Cahours hat auf ähnliche Weise das Anilid der Zimmtsäure, der Cuminsäure und Anissäure dargestellt.

Von Anilidsäuren (oder Anilinsäuren), also von sauerstoffsauren Anilinsalzen weniger 2 At. HO, kennt man gleichfalls schon eine ziemliche Anzahl; die krystallisirbare Oxanilidsäure zeigt eine überraschende Aehnlichkeit mit der Oxamidsäure; ferner hat man eine Succinanilidsäure, Suberanilidsäure, Itaconanilsäure etc. schon dargestellt. Die Anthranilsäure, die wir beim Indigo kennen lernen werden, lässt sich als Carbanilidsäure oder als zweifach kohlensaures wasserfreies Anilin betrachten. Hofmann hat gefunden, dass die Nitrile der Anilinsalze nicht darstellbar sind. — Die Anile (Succinanil, Camphoranil, Citraconanil) entsprechen den Laurent'schen Imiden (unseren Nitrilsäuren); sie entstehen aus zweifach sauren Anilinsalzen durch Verlust von 4 At. HO

$$\overbrace{2\,\overline{Suc} + 1\text{ At. Anilin}} - 4\,HO = \text{Succinanil}$$
$$2\,(C^4H^2O^3) + C^{12}H^7N + 2\,aq. - 4\,HO = C^{20}H^9NO^4.$$

Wie die Nitrilsäuren (Imide) so entstehen auch die Anile nur aus zweibasischen Säuren.

Die Anilidbasen:

Mit den vorhergehenden Aehnlichkeiten ist übrigens die Analogie zwischen Ammoniak u. Anilin noch nicht erschöpft. Hofmann hat gezeigt, dass durch Behandlung des Anilins mit Bromäther in das erstere an die Stelle von H-Atomen ebenfalls Aequivalente von dem H analogen Kohlenwasserstoffen, namentlich Alkoholradikalen eingeführt werden können. Wie also aus NH^3 durch Behandlung mit Bromäthyl: das Aethylamin $N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\C^4H^5\end{array}\right.$ entsteht, so geht aus dem Anilin mit Bromäthyl: das Aethyloanilin $N\left\{\begin{array}{l}H\\C^{12}H^6\\C^4H^5\end{array}\right.$ hervor, indem H aus dem Anilin aus-

---

[1]) Auch eine Verbindung von Oxamid mit Oxanilid, entsprechend dem Hofmann'schen Carbamid-Carbanilid ist aufgefunden; sie heisst Oxanilamid und besteht aus $\underbrace{(C^{12}H^6N + C^2O^2)}_{\text{Oxanilid}} + \underbrace{(NH^2C^2O^2)}_{\text{Oxamid.}}$. Es ist eine farblose, in siedendem Wasser und Alkohol unlösliche Materie, aus der sich beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelt und Anilintropfen abscheiden.

tritt; wir brauchen kaum zu erwähnen, dass hier durch die erstmalige Behandlung mit Bromäther sogleich eine Imidbase sich erzeugt (aus dem Ammoniak aber zuerst eine Amidbase), da das Anilin selbst schon eine Amidbase darstellt, und während das Ammoniak dreierlei Substitutionen seines H durch Alkoholradikale zulässt, sind in dem Anilin höchstens nur zwei möglich. Wir werden diese Anilidbasen bei den Imidbasen etwas näher betrachten. —

Alle diese Uebereinstimmungen zwischen Ammoniak und Anilin, sowie auch die betreffenden Differenzen erklären sich vortrefflich aus der Annahme, dass in dem Anilin so gut wie in dem Ammoniak Amidogen vorhanden sey, dessen H-Atome dann in beiden Fällen denselben Grad von Beweglichkeit zeigen. — Ganz ähnliche Verhältnisse werden wir bei den meisten anderen ternären (Amid-) Basen vorfinden, sie aber bei ihnen nur äusserst kurz berühren, da in dem so ausführlich besprochenen Anilin der genaue Typus für ihre derartigen Veränderungen gegeben ist.

7. Pikolin $C^{12}H^{7}N$ (der Name von *pix* und *oleum*).

Diese von Anderson entdeckte Basis ist nach Zusammensetzung und Atomgewicht dem Anilin durchaus isomer (vielleicht metamer). Sie findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen und namentlich der Knochen, und unterscheidet sich von dem ihr in hohem Grade ähnlichen Anilin hauptsächlich durch Nachstehendes: Das Pikolin ist weit flüchtiger als das Anilin, welches bei 182⁰ siedet; die Luft wirkt weit langsamer verändernd darauf ein, als auf das Anilin, welches sehr schnell dadurch gebräunt wird. Es ist ebenfalls eine stark alkalische Flüssigkeit, die aber Eiweiss nicht zur Gerinnung bringt; mit Chlorkalk gibt es keine violette Färbung, sondern bleibt damit farblos. Hollundermark oder ein Fichtenspan werden davon nicht gelb gefärbt. Während Anilin mit Chromsäure einen Niederschlag erzeugt, der, je nach der Concentration der Flüssigkeit, grün, blau oder schwarz ausfällt, wird das Pikolin dadurch nicht gefärbt, und setzt höchstens eine geringe Menge eines gelben Pulvers ab. Mit Goldchlorid bildet das Pikolin eine charakteristische Verbindung in der Form von citronengelben Nadeln, welche sich in kochendem Wasser lösen.

Die höchst merkwürdigen Beziehungen des Pikolins zum Piperin werden bei diesem abgehandelt werden. — In dem sogenannten Dippel'schen Oele, das durch trockene Destillation von thierischen Materien, besonders von Knochen, gewonnen wird, hat Unverdorben vier verschiedene Basen beschrieben, nämlich Odorin, Animin, Olanin und Ammolin; die beiden ersten machen nach ihm $^{19}/_{20}$ des ganzen Oels aus; das Odorin wird daraus abgeschieden, indem man das thierische Brandöl so lange destillirt, als sich das Uebergehende noch in Wasser löst. Nach Anderson besteht nun das Odorin aus Pikolin, dem noch eine andere, nicht näher untersuchte Basis beigemengt ist, dann findet sich noch Butylamin darin. Ueber die anderen von Unverdorben im Knochenöl beschriebenen Basen fehlen noch nähere Untersuchungen.

8. Leukolin (Chinolin) $C^{18}H^{8}N$ ($C^{18}H^{7}N$ nach Laurent).

Auch dieses Alkaloid wurde, neben Anilin, im Steinkohlentheer von Runge [1]) aufgefunden; später lernte man es durch die trockene Destillation des Chinins, Cinchonins, Berberins und Strychnins mit Kalihydrat darstellen (daher sein zweiter Name). Auch durch Erhitzen der bei den Cyanverbindungen zu schildernden Trigonsäure wird es erhalten. Es stellt ein bittermandelartig riechendes Oel von brennendscharfem Geschmack dar, das bei 239⁰ siedet, durch die Luft gelb und verharzt wird. Seine Salze krystallisiren weniger leicht als die des Anilins; Alkalien scheiden daraus das Leukolin in Form eines Gerinnsels ab, das sich allmählig in ein Oel umändert. Durch Chlorkalk wird es nicht gefärbt. Man hat dasselbe neuester Zeit als Arzneimittel empfohlen.

9. Pyrrhol, Pyrrholin (vielleicht $C^{18}H^{5}N$).

Ist ebenfalls eine flüchtige Basis des Steinkohlentheers, welche im wasserfreien Zustande gasförmig seyn soll. Seine wichtigste Eigenschaft ist die, dass es einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbt. Auch in Berührung mit Salpetersäure nimmt es eine hochrothe Farbe an. Es verdient noch nähere Erforschung.

10. Cumidin $C^{18}H^{13}N$ (Nicholson).

Der Kohlenwasserstoff Cumol ($C^{18}H^{12}$) oder Cumen (S. 267) liefert mit Salpetersäure das Nitrocumol ($C^{18}H^{11}NO^{4}$), ein schweres Oel, dessen alkoholische Lösung mit Ammoniak und nachher mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Cumidin liefert. Es ist dieses ein blassgelbes Oel von 0,95 spec. Gewicht, das in starker Kälte krystallisirt, und für sich zwar neutral reagirt, aber mit Säuren gerade wie Anilin und Toluidin äusserst leicht krystallinische Verbindungen eingeht. Es fällt Eisenoxydsalze, färbt Fichtenholz wie Anilin, zeigt aber mit unterchlorigsauren Salzen nicht die beim Anilin angeführte Farbenerscheinung. Seine meisten Salze sind farblos, werden hingegen an feuchter Luft öfters rosenroth: sie lösen sich in Wasser, röthen Lackmus und sind wie die Anilinsalze wasserfrei. Das Cumidin siedet bei 225⁰ und liefert ganz ähnliche Substitute [2]) wie das Anilin, ja auch den Aniliden und Amiden entsprechende Cumidide, z. B.

Oxicumidid $C^{2}O^{2} + C^{18}H^{12}N$.

Carbocumidid $C\,O + C^{18}H^{12}N$.

Das Cumidin ist metamer mit Methyläthylanilin $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\} N$ also einem Anilin, in welchem 2 H durch 1 Ae und 1 Me ersetzt sind. (Seine anderen Metamerieen s. S. 52.)

---

[1]) Runge benannte die drei von ihm im Steinkohlentheer unterschiedenen Basen nach ihren charakteristischen Färbungen mit gewissen Reagentien, so das Anilin: Kyanol von κυανος, blau, das Chinolin: Leukol von λευκος, weiss, und das Pyrrhol von πυῤῥος, feuerroth.

[2]) Eine dem Nitrocumidin isomere Base ist das von Maule dargestellte Nitromesidin. Es wird aus dem Binitromesititol $C^{18}H^{10}$ ($2NO^{4}$), welches dem Binitrocumol isomer ist, durch SH erhalten; bildet goldgelbe Nadeln, die unter 100⁰ schmelzen. Die Lösungen dieser Basis schmecken bitter. Die Stammbasis, Mesidin, ist noch nicht dargestellt.

11. Toluidin $C^{14}H^9N$.

Bildet sich aus dem Nitrotoluol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^{14}H^7}{NO^4}$ auf durchaus übereinstimmende Weise wie das Cumidin aus dem Nitrocumol. Es ist mit Methylanilin gleich zusammengesetzt, aber in seinen Eigenschaften wegen der verschiedenen Konstitution sehr davon abweichend. Es ist krystallinisch, wie das Anilin von weinartigem Geruch, schwerer als Wasser, schmilzt bei 40⁰ und siedet bei 198⁰. Auf Pflanzenpapier reagirt es schwach und zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Anilin und Cumidin. Cahours hat daraus eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitrobase dargestellt. Bei der Behandlung von Toluidin mit Cyanchlorid in der Wärme entsteht nach Wilson eine neue Base, die ganz dem Metanilin in der Anilinreihe parallel geht und Metotoluidin genannt wurde. Sie krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen, ist in heissem Wasser löslich und besteht aus $C^{30}H^{17}N^3$. $2\,(C^{14}H^9N + C^2NCl = C^{30}N^3H^{17} + ClH$.

2 At. Toluidin + Cyanchlorid = ClH Metotoluidin.

Das Anisidin, welches Cahours ganz vor Kurzem erst aus Nitroanisol bereitet hat, unterscheidet sich von dem Toluidin gerade wie das Anisol ($C^{14}H^8O^2$) von dem Toluol oder Anisên (S. 267), nämlich durch 2 At. O; denn es ist $C^{14}H^9NO^2$ und ebenfalls ein basischer Körper.

12. Xylidin $C^{16}H^{11}N$ (von ξυλον Holz).

Der im rohen Holzgeiste neben Toluol aufgefundene und diesem homologe Kohlenwasserstoff Xylên $C^{16}H^{10}$ liefert aus seinem Nitrosubstitut mit SH eine dem Toluidin homologe Base: Xylidin, welche sich nur durch ein Plus von C^2H^2 von dem ihr auch in den Eigenschaften höchst ähnlichen Toluidin unterscheidet (Cahours).

13. Benzidin $C^{12}H^6N$.

Ist ein krystallinisches Alkaloid, das Zinin aus dem Azobenzid ($C^{12}H^5N$) durch Einleiten von NH^3 und nachher von SH erzeugte. Es ist farb- und geruchlos, von pfefferartigem Geschmack, schmilzt bei 180⁰, ist nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig und liefert krystallisirbare Salze. Berzelius nennt es Nilanin (Umsetzung von Anilin).

14. Naphthalidin (Naphthalidam) $C^{20}H^9N$.

Wird aus Nitronaphthalase (siehe S. 373) durch Schwefelammonium bereitet (Zinin), krystallisirt in weissen Nadeln, welche unangenehm riechen und bitter schmecken. Es schmilzt bei 50⁰ und siedet bei 300⁰, wobei es unzersetzt überdestillirt. Seine Salze zeigen auch grosse Krystallisirbarkeit und färben sich an der Luft leicht roth. Nach Délbos lassen sich aus ihnen den Aniliden correspondirende Naphthalidide gewinnen.

15. Naphthidin (oder Seminaphthalidam) $C^{10}H^5N$.

Entsteht durch SH aus der Nitronaphthalise und bildet gelbe Nadeln, die einen kupferähnlichen Metallglanz zeigen, an der Luft sich nicht verändern und

bei 160⁰ schmelzen. Seine Lösungen verändern sich sehr leicht an der Luft, indem sie ein braunes Pulver absetzen. Von Vitriolöl wird es mit violetter Farbe aufgelöst. Es ist eine schwache Basis; seine Salze sind meist schwer löslich in Alkohol.

16. Coniin $C^{17}H^{17}N$ (Blyth). $C^{16}H^{15}N$ (Gerhardt).

Es findet sich in *Conium maculatum*, und zwar am reichlichsten in den Samen und in der frischen vor dem Blühen gesammelten Pflanze, woraus es durch Destillation mit wässerigem Kali etc. als ein farbloses Oel von 0,89 spec. Gewicht und betäubend-widrigem Geruch (nach Mäusekoth) erhalten wird. Es schmeckt tabacksähnlich scharf, erweitert die Pupille nicht, und tödtet schon in der Gabe von einem Tropfen einen starken Hund. Bei Annäherung von ClH oder $\bar{A}$ gibt es starke Nebel; im reinen Zustand ist es neutral, durch Mischen mit Wasser wird es stark alkalisch, und treibt selbst Blei- und Zinkoxyd aus ihren Salzen aus. Seine Chlor- und Bromverbindungen sind farblos, krystallinisch; dagegen lassen sich nur wenige seiner O-sauren Salze rein gewinnen, indem die meisten beim Abdampfen ihrer Lösungen sich zersetzen und gummiartige Massen hinterlassen. Bei der Zersetzung des Coniins durch die Luft erzeugt sich schnell ein braunes Harz und Buttersäure; letztere besonders reichlich bei energischer Oxydation (Blyth):

$$C^{17}H^{17}N + 8\,O = 2\,(C^{8}H^{7}O^{3}) + NH^{3} + CO^{2}.$$
$$\text{Coniin} + 8\,O = 2\ \text{At.}\ \overline{\text{But}}.$$

Nach der Formel von Gerhardt lässt es sich als Dibutyrylamin ansehen $\left.\begin{matrix} C^{8}H^{7} \\ C^{8}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\} + N$, es wäre dann eine Imidbase und die Möglichkeit, aus Brombutyryl durch NH^{3}: Coniin künstlich zu erzeugen, läge vor. Die Entstehung von $\overline{\text{But}}$ aus Coniin ist ein nicht geringer Grund zu Gunsten dieser Ansicht.

17. Nicotin $C^{10}H^{7}N$ (Raewsky)

ist das Alkaloid der verschiedenen Tabackpflanzen, in welchen es namentlich in den Blättern und Samen, als äpfel- und citronensaures Salz, vorkommt. Der frische Taback ist daran am reichsten, beim Trocknen und Ablagern verdunstet viel davon. Es ist ein farbloses Oel von scharfem Tabacks-Geruch und Geschmack, von 1,04 spec. Gew.; es raucht bei 100⁰, siedet bei 250⁰, lässt sich aber bloss bei Gegenwart von Wasser ganz unzersetzt überdestilliren. In Wasser ist es ziemlich löslich, und zeigt dann stark alkalische Reaktion. Die Wirkungen des Tabacks auf den Organismus rühren von dem Nicotin her; im reinen Zustand ist es ein sehr starkes, scharf narkotisches Gift (Process Bocarmé), das sich auch im Tabacksrauch findet und in dem Tabackssaft der Pfeifen condensirt.

St. Evre hat kürzlich aus gechlorten Ableitungsprodukten der Benzoësäure ein Alkaloid dargestellt, das der Zusammensetzung nach als ein gechlortes Nicotin angesehen werden könnte, hingegen ein anderes Atomgewicht besitzt; es ist ebenfalls eine ölige Flüssigkeit, die für sich nicht alkalisch reagirt, aber zu Säuren völlig als Basis sich verhält. Er nannte es Chlornicin

($C^{10}H^6ClN$). Bei derselben Untersuchung fand er noch ein anderes Alkaloid auf, das Paranicin, welches aus $C^{20}H^{13}N$ besteht.

Der Rauchtaback, dessen Nicotingehalt zwischen 2—7% schwankt, wird bereitet, indem die Tabacksblätter in reinem Wasser eingeweicht, dann zerschnitten und getrocknet werden, um den grösseren Theil des Nicotins zu entfernen. Seine Verschiedenheiten rühren theils vom Klima und der Bodenbeschaffenheit her, theils von den sogenannten Beizen, womit man die Blätter oft längere Zeit digerirt, um ihnen gewisse Geruchs- und andere Eigenschaften zu ertheilen. Man wählt zu solchen Beizen häufig aromatische Aufgüsse oder weingeistige Flüssigkeiten; zuweilen wird auch Salpeter dem Taback beigemengt.

Der Schnupftaback wird gewöhnlich durch umständlichere Operationen zubebereitet. Man theilt seine Arten in solche, die durch Milchsäure oder Essigsäure sauer, in solche, die (durch NH^3) alkalisch sind, und in neutrale. Diese Differenzen rühren theils von Gährungsprocessen, theils von den verschiedenen Beizen her. Es sollen manchmal schädliche Metallsubstanzen beigemischt werden. — Die Arbeiter in den Tabackfabriken zeigen meist ein erdfahles Ansehen, und leiden oft an mancherlei Beschwerden, namentlich an einem eigenthümlichen Zittern, dagegen sollen sie von gewissen anderen Krankheiten, wie Krätze oder Rheumatismen, kaum je befallen werden.

18. Spartein $C^{15}H^{13}N$.

Unter diesem Namen hat vor Kurzem Stenhouse ein öliges ternäres Alkaloid beschrieben, welches neben dem indifferenten aber stark harntreibenden Farbstoffe Scoparin vorkommt, und merkwürdigerweise narkotisch wirkt. Es ist ein dickflüssiges farbloses Oel, im frischdestillirten Zustande völlig durchsichtig, aber an der Luft sich schnell braun färbend. Es ist schwerer als Wasser, riecht schwach, etwas ähnlich dem Anilin, und schmeckt sehr bitter. Seine Reaction ist stark alkalisch und Säuren werden davon vollständig neutralisirt. Seine Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr löslich und äusserst schwer krystallisirbar. Mit Quecksilberchlorid liefert es einen weissen krystallinischen Niederschlag von der Formel ($C^{15}H^{13}N + ClH + HgCl$). Bei seiner inneren Darreichung wirkt es schon zu 1 gtt in hohem Grade aufregend, worauf dann Betäubung folgt. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure wird es zersetzt, wahrscheinlich entstehen dabei andere Basen. Mit Brom liefert es ein braunes Harz. Durch Destillation über trockenes Kalihydrat liefert es kein Anilin. Stenhouse.

b) Imidbasen:

Wir können bei der Aufzählung der Imidbasen uns sehr kurz fassen, da über sie verhältnissmässig noch wenig bekannt ist, und ihre Konstitution im Vorhergehenden schon häufig besprochen wurde. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass manche Alkaloide, die bisher noch als Amidbasen gelten, später sich als Imidbasen herausstellen. Gerade das Verhalten zu den Bromäthern scheint hier ein vortreffliches Kriterium abgeben zu können (auch zur Diagnose von Nitrilbasen), indem in den Imidbasen nur noch 1 H-Atom durch Kohlenwasserstoff sich substituiren lässt, in den Nitrilbasen gar keines mehr, in den Amidbasen hingegen zwei.

Das Diaethylamin $N + \begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{cases}$ ist eine sehr flüchtige, leicht entzünd-

liche Flüssigkeit, stark alkalisch, in Wasser sehr leicht löslich. Seine Salze krystallisiren.

Das Aethylanilin $N + \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix} \right.$ ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, an der Luft schnell braun werdendes Oel, das dem Anilin sehr ähnlich riecht. Es siedet bei 204⁰, sein spec. Gew. ist 0,954. Seine Salze sind leicht löslich und krystallisirbar. Auch von ihm sind, wie vom ursprünglichen Anilin, schon Chlor- und Nitrosubstitute dargestellt, z. B. ein Aethylnitranilin. —

c) Nitrilbasen:

Schon jetzt sind eine Reihe solcher ternären Basen dargestellt (alle künstlich erzeugt), in welchen sich aller H des Ammoniaks ersetzt gedacht werden muss durch Kohlenwasserstoffe. Wir wollen nur einige derselben kurz anführen:

Triäthylamin $C^{12}H^{15}N$, eigentlich $\left. \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} N$ bildet sich durch Vermischen von Diäthylamin mit Bromäthyl, wo die ganze Masse nach kurzem Sieden erstarrt. Durch Destillation dieser Krystalle mit Kali geht die Nitrilbase über als eine farblose, leichte, stark alkalische Flüssigkeit, die noch sehr flüchtig und entzündlich, aber in Wasser schwerer löslich ist als das Diäthylamin. Ihr Platindoppelsalz bildet prachtvolle rothe, rhombische Krystalle.

Diäthylanilin $\left. \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} N$ erzeugt sich aus Aethylanilin beim mehrtägigen Erwärmen mit Bromäthyl, wo sich grosse vierseitige Tafeln von BrH Diäthylamin absetzen. Die Eigenschaften der mit Kali hieraus abgeschiedenen Base sind in hohem Grade der entsprechenden Imidbase ähnlich (dem Aethylanilin).

Amyläthylanilin $\left. \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right\} N$ ist ein Beispiel einer Nitrilbase, in welcher jedes H-Atom des Ammoniaks durch ein andres binäres Radikal sich vertreten findet. Man erhält diese interessante Basis durch mehrtägiges Erwärmen von Amylanilin mit Bromäthyl. Im reinen Zustand ist sie ein farbloses Oel, das bei 260⁰ siedet, und dessen Salze meist leicht krystallisiren. — Auf die Metamerie vieler Nitrilbasen mit Amid- und Imid-Basen haben wir schon an mehreren Stellen aufmerksam gemacht.

d) Phosphorhaltige ternäre Basen:

Paul Thénard stellte durch Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium verschiedene merkwürdige Körper dar, welche er als Verbindungen von Phosphorwasserstoff mit Methylên (C^2H^2) betrachtete. Es ist aber wahrscheinlich, dass sie Methyl (C^2H^3) enthalten, und dass die basische hierher gehörige Substanz gewissermaassen den ternären N-haltigen Basen (Alkoholbasen) entspricht. Wir

stellen hier des Zusammenhangs halber alle bis jetzt bekannt gewordenen Verbindungen des Ph mit Kohlenwasserstoffen zusammen:

α) $Ph^2H + C^2H^2$ oder $Ph^2 + C^2H^3$: ein fester, gelber, geruch- und geschmackloser Körper, in Wasser unlöslich, indifferent.

β) $PhH^2 + 2\ C^2H^2$ oder $Ph + 2\ C^2H^3$ ist flüssig, äusserst übelriechend, selbstentzündlich und erzeugt mit O eine Säure.

γ) $PhH^3 + 3\ C^2H^2$ oder $Ph + 3\ C^2H^3$ ist nicht entzündlich, alkalisch, absorbirt aber auch leicht O und wird dann ebenfalls eine Säure.

Der letztgenannte Körper (γ) lässt sich als Trimethylamin betrachten, worin N ersetzt ist durch Ph:

$$N \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. \text{Trimethylamin} \qquad Ph \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right. \text{Phosphornitrilbase des Me.}$$

Thénard glaubt eine ganz entsprechende Reihe von Ph-haltigen Kohlenwasserstoffen aus Aethylchlorür und Phosphorcalcium erzeugt zu haben; ohne Zweifel existiren sie auch vom Amyl. Frankland fand, dass die Jodide von Me, Ae etc. durch Ph leicht zersetzt werden, und dass dabei keine Gasentwicklung Statt finde.

Die Bildung der obengenannten Ph-haltigen Kohlenwasserstoffe lässt sich in eine schöne Parallele mit der Erzeugung der 3 Phosphorwasserstoffe bringen:

PCa gibt mit ClH		mit Methylchlorür (ClC^2H^3)
PhH^3	. . . .	$Ph + 3\ C^2H^3$
PhH^2	. . . .	$Ph + 2\ C^2H^3$
Ph^2H	. . . .	$Ph^2 + C^2H^3$

also eine durchaus genaue Substitution des H im Phosphorwasserstoff durch Methyl. Da wenigstens eine Art von Phosphorwasserstoff an sich schon basische Eigenschaften zeigt (H. Rose), so darf diese Analogie mit dem NH^3 und NH^2 nicht befremden.

e) Ternäre N-Basen mit 2 At. N und von noch unbekannter Constitution.

Wir haben schon einige ternäre Basen gelegentlich erwähnt, welche mehr als Ein Atom N enthielten, so das Nitranilin, das Cyanilin. In diesen Fällen erklärte sich aber dieser Gehalt an 2 Atomen N durch die Gewinnungsart der genannten Basen, indem sie als Nitrosubstitute $\left. \begin{matrix} C^{12}H^4 \\ NO^4 \end{matrix} \right\} + NH^2$, oder als mit Cyan ($C^2N$) gepaarte Basen angesehen werden müssen.

Hier aber haben wir es mit ternären Basen zu thun, welche auch 2 At. N enthalten, aber auf eine noch nicht aufgeklärte Weise; es ist möglich, dass sie Paarungen von Basen sind, welche je 1 At. N führen; manche vermuthen in ihnen auch jetzt noch Ammoniak (vielleicht neben Amid oder Imid). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Behandlung mit Bromäthyl, dann mit Alkalien etc. noch zu einer näheren Einsicht in ihre Constitution verhilft. Die hier anzuführenden Körper sind folgende:

Amarin oder Pikramin $C^{42}H^{18}N^2$. (Von πικρος, bitter, und *amygdalus*, Mandel) wird aus dem Bittermandelöl erhalten, indem man letzteres mit Ammo-

niak in einer verschlossenen Flasche stehen lässt. Es erzeugt sich dann das krystallisirte Hydrobenzamid, welches mit verdünnter Kalilauge anhaltend gekocht in die Basis Amarin übergeht. Dieses krystallisirt in farblosen glänzenden Säulen, schmilzt bei 100⁰, ist in Wasser kaum, dagegen in Alkohol leicht löslich; die Lösung ist alkalisch. Seine Salze sind meist schwer löslich. Laurent.

Lophin $C^{46}H^{16}N^2$. Wird durch Destillation des Hydrobenzamids bereitet, und krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die ohne Geschmack oder Geruch sind; es schmilzt bei 260⁰, lässt sich verflüchtigen, und ist in Alkohol und Wasser unlöslich; dagegen löslich in Alkohol, dem Kalihydrat beigefügt worden ist. Seine Salze sind durch ihre Unauflöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnet.

Sinnamin $C^8H^6N^2$. Ist das Zersetzungsprodukt der später zu erwähnenden S-haltigen Senfölbasis, wenn man diese mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat behandelt (wobei SPb entsteht), dann das Sinnamin in heissem Wasser löst und die Lösung filtrirt. Seine Krystalle sind glänzende, vierseitige Prismen, geruchlos, aber von andauernd bitterem Geschmak. Es ist eine so starke Basis, dass es Ammoniaksalze zersetzt; seine Salze sind wenig zur Krystallisation geneigt.

Diphenin $C^{24}H^{12}N^4$ wird aus Binitroazobenzid durch SH erhalten; es ist gelb, löst sich in ClH oder NO^5 mit rother Farbe, und gibt mit $PtCl^2$ ein karminrothes Doppelsalz. Seine Formel ist die doppelte des Benzidins + 2 N. (vgl. 389).

B. Quaternäre, O-haltige Alkaloide.

Sie bestehen aus CHN und O, sind in der grossen Mehrzahl nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen, meist complicirter zusammengesetzt (auch rücksichtlich der Zahl der C- und H-Atome) als die ternären Basen. Nur von wenigen unter ihnen können wir einigermassen berechtigte Vermuthungen über die specielle Constitution (und damit oft auch über ihre Entstehung) aufstellen; es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass viele von ihnen ternäre Basen schon gebildet enthalten; wenigstens entstehen solche sehr oft aus den quaternären durch verschiedene Zersetzungsprocesse. Die meisten von ihnen sind Produkte des Pflanzenlebens, mehrere sind thierischen Ursprungs, einige endlich auch Kunstprodukte. Sie sind fest, meist krystallisirbar. Die allgemeinen Grundsätze ihrer Darstellung wurden schon früher S. 371 u. f. angeführt.

Die Nitrosubstitute der ternären Basen sind natürlich auch quaternär, aber des ganzen Zusammenhangs wegen bei ihren Stammbasen aufzuführen.

1. Alkaloide des Opiums.

In dem Opium, d. h. in dem aus den angeritzten, unreifen Mohnkapseln ausgeflossenen und eingetrockneten Milchsafte sind jetzt nicht weniger als ungefähr acht verschiedene Alkaloide aufgefunden worden, die darin an Mekonsäure und andere Pflanzensäuren, zum Theil auch an unorganische Säuren gebunden vorkommen, und die Heilkräfte jenes hochwichtigen Arzneimittels vorzugsweise bedingen. Diese Opiumbasen sind:

Narcotin, Morphin, Codein, Pseudomorphin, Thebain, Narcein, Papaverin, Opianin, vielleicht auch das Porphyroxin.

Diese vielen Alkaloide scheinen zum Theil aus einander zu entstehen oder in verschiedenen Vegetationszeiten der Mohnpflanze in einander sich umzu-

wandeln. Der Gehalt an ihnen wechselt in den verschiedenen Opiumsorten sehr bedeutend, und es können wohl diese Differenzen nicht immer und vollständig nur aus den Verschiedenheiten in Bereitungsweise oder im Standort der Pflanzen hergeleitet worden. Uebrigens ist eine künstliche Umwandlung dieser Alkaloide in einander noch durchaus nicht gelungen.

a. Morphin, Morphium $C^{34}H^{19}NO^{6}$ (Laurent). $\overset{+}{\text{Mph}}$ [1]).

Es ist das wichtigste der Opiumalkaloide, das aber nur mit ziemlichen Schwierigkeiten vollständig rein erhalten werden kann. Eine der besten Methoden zu seiner Gewinnung ist die von Wittstock vorgeschlagene:

Man zieht das Opium mit angesäuertem Wasser aus und löst im Auszug Kochsalz auf; die Flüssigkeit wird hiedurch trübe, und später scheidet sich eine braune Masse (von Narcotin) ab, die in Kochsalzlösung unlöslich ist. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt einen Tag stehen gelassen, der Niederschlag dann abfiltrirt, getrocknet, mit Alkohol von 0,82 erschöpft; was sich nicht löst, sind Verbindungen von unorganischen Basen mit pflanzlichen und unorganischen Säuren. Durch Abdampfen des Alkohols erhält man das Morphin krystallisirt; es wird nun in ClH gelöst und zur Krystallisation eingedunstet, wo das salzsaure Morphin anschiesst, während noch beigemengtes salzsaures Narcotin in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisiren des salzsauren Morphins, Fällen mit Ammoniak und Krystallisiren aus Alkohol erhält man ein farbloses und narcotinfreies Morphium.

Es krystallisirt in kleinen Octaëdern, wird durch Ammoniak aus seiner Lösung in käsigen Flocken gefällt, löst sich in 1000 Theilen kalten und 400 Theilen kochenden Wassers; seine Lösung reagirt deutlich alkalisch. In Alkohol ist es ziemlich, in Aether fast gar nicht löslich (während das Narcotin sich darin leicht löst). Durch fixe Alkalien wird es anfangs gefällt, im Ueberschuss gelöst. Es ist geruchlos, schmeckt stark bitter; wird durch NO^5 anfangs roth [2]), später gelb. Mit neutralen Eisenoxydsalzen gibt es eine blaue, mit Chlor eine gelbrothe, rothe, zuletzt gelbe Färbung. Es wirkt rein narkotisch. Durch Erhitzen des Morphins mit Natronkalk entsteht bei 200° Methylamin.

Sein salzsaures Salz löst sich in 20 Theilen Wassers auf. Das schwefelsaure Morphin enthält 5 At. Krystallwasser, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, und ist ebenfalls ziemlich löslich. Durch Erhitzen des schwefelsauren Morphins mit verdünnter Schwefelsäure bis 160° erhält man eine den Amiden und Aniliden analoge Substanz, das Sulfomorphid; es ist weiss, wird aber selbst in verschlossenen Röhren allmählig grün. Arppe. Es ist zwar nicht möglich, daraus wieder Morphium darzustellen, aber schon die Anilide erfordern zur Regeneration des Anilins eine sehr hohe Temperatur, welche beim Morphid das Morphium zerstören muss. — Durch Einwirkung von Platinchlorid auf Morphium entsteht ein

---

1) Man kann die Alkaloide mit dem + Zeichen auf den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen bezeichnen.

2) E. Marchand hat die rothen Oxydationsprodukte, welche man aus Morphium, Strychnin, Chinin etc. durch Behandlung mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erhält, durch die Endigung étin bezeichnet, z. B. Morphétin, Quinétin etc. Es fehlen aber noch alle Analysen darüber, so wie die Methoden, jene Materien ganz rein zu gewinnen.

neues Alkaloid neben einer braunen körnigen Säure; beide bedürfen noch einer näheren Erforschung.

b. Narcotin (Opian, Desrosne's Salz) $C^{46}H^{25}NO^{14}$.

Wird meist neben Morphin gewonnen, und von diesem durch Aether, der fast nur das Narcotin, oder durch Kochsalzlösung, welche beinahe nur das Morphin löst, getrennt. Es krystallisirt in farblosen Säulen oder Schuppen, ist geschmacklos, in Aether leicht löslich, dagegen selbst in kochendem Wasser beinahe unlöslich. Seine alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt aber nicht alkalisch. Durch Eisensalze wird es nicht blau; durch Salpetersäure nicht geröthet, wohl aber durch Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure beigemischt ist. Einige bezweifeln, ob es narkotisch und giftig wirke (so Orfila). In kaustischen Alkalien ist es unlöslich. Seine Salze schmecken sehr bitter, und werden zum Theil durch Wasser zersetzt. Mit Kali gibt es eine Verbindung, sogenanntes narcotinsaures KO (Wöhler). Auch das Narcotin liefert wahrscheinlich Narcotide (d. h. amidartige Verbindungen). Wird Narcotin mit überschüssigem Natronkalk bis 220⁰ erhitzt, so entwickelt sich das früher beschriebene Propylamin (Oenylamin). Unter den Oxydationsprodukten des Narcotins mit starker NO^5 tritt eine gelbe harzartige Säure auf, welche durch Destillation mit Kali Methylamin liefert (Anderson).

Sehr interessant sind die von Wöhler und Blyth beobachteten Umänderungen des Narcotins durch gewisse chemische Einflüsse: Wird dasselbe mit Schwefelsäure und Braunstein, oder aber mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid erhitzt, so erzeugt sich daraus ein einfacheres, aber stärkeres Alkaloid, das Cotarnin, und daneben die krystallisirbare Opiansäure. Das Cotarnin krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch.

Wird das Narcotin mit weniger Platinchlorid gekocht, als zur Bildung von Cotarnin erforderlich ist, so entsteht nach Blyth das Platindoppelsalz eines zweiten, für sich nicht darstellbaren, Alkaloids, des Narcogenins. Ammoniak scheidet daraus Narcotin ab (daher sein Name: Narcogenin), zugleich findet sich in der Mutterlauge Cotarnin. Berzelius betrachtet das Narcogenin nicht als eine eigenthümliche Basis, sondern sein Platinsalz als eine Verbindung von Narcotinplatinchlorid mit Cotarninplatinchlorid. Wertheim gibt von der Zusammensetzung des Narcotins nach diesen Umsetzungsprodukten desselben folgende Vorstellung: Es besteht aus

Cotarnin + HO + einer Säure. $C^{26}H^{12}NO^5 + HO + C^{20}H^{12}O^8$.	Das Narcogenin aber enthält dieselbe stickstofffreie Säure mit 2 At. Cotarnin verbunden.

Wir werden beim Piperin ganz ähnliche Verhältnisse kennen lernen.

Die Opiansäure, die neben Cotarnin aus Narcotin hervorgeht, bildet farb- und geruchlose Krystalle, schmeckt schwach bitter und reagirt schwach sauer; beim Erhitzen verflüchtigt sie sich unter Ausstossung eines vanilleartigen Geruchs. Sie besteht aus $C^{20}H^9O^9 + HO$ ($C^{20}H^{10}O^{10}$ nach Laurent.) Die schweflige Säure kann in ihr 2 H substituiren: $C^{20}H^7(2\,SO^2)O^9 + HO$, sogenannte opianschweflige Säure von Wöhler. Die Opiansäure selbst existirt in zwei isomeren Zuständen; der eine ist der vorhin geschilderte, in dem andern ist sie nicht

mehr sauer und selbst in verdünntem Alkali unlöslich. Durch Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure bilden sich aus 1 At. Opiansäure durch Spaltung 2 Atome einer neuen Säure, die desshalb Hemipinsäure heisst (von ἡμι, halb). Letztere ist farblos, krystallinisch und sublimirbar. Opiansaures Ammoniak wird durch Erwärmen unlöslich, und stellt dann das Opiammon oder Opianimid (im herkömmlichen Sinne des Worts Imid) dar; es ist ein blassgelbes, fein krystallinisches Pulver, das als eine Verbindung von wasserfreier Opiansäure mit Opianimid angesehen werden kann, oder aber als Verbindung von Opiannitril mit wasserhaltiger Opiansäure ($C^{20}H^9O^9 + HO) + C^{20}H^9O^6N$). Durch Erwärmen mit Kali erzeugt sich daraus wieder opiansaures Kali, zugleich aber noch das gelbe Kalisalz einer neuen Säure: der Xanthopensäure; sie ist ein schön citrongelbes, schmelzbares Pulver, löst sich leicht in Kali und enthält noch etwas N. — Noch hat Wöhler aus dem Cotarninplatinchlorid durch SH, und nachher durch Behandlung mit Barythydrat eine andere, N-haltige Säure dargestellt, die in farblosen Rhombenoktaëdern krystallisirt und Apophyllensäure genannt wurde; ihre Salze sind löslich.

c. Codëin (von κώδη, Mohnkopf) $C^{36}H^{21}NO^6$ (Gerhardt und Anderson).

Man gewinnt das Codëin aus dem Opium, indem man das letztere mit Salzsäure auszieht, den Auszug mit Ammoniak fällt (wodurch das Morphin abgeschieden wird) und das Filtrat zur Zersetzung des gleichzeitig gebildeten Salmiaks mit etwas Kalilauge kocht; beim Abdampfen krystallisirt salzsaures Codëin heraus, aus dessen Lösung in heissem Wasser durch eine concentrirte Kalilösung die Basis als eine ölige, nach und nach erhärtende Masse gefällt wird; ein Theil von ihr krystallisirt auch beim Erkalten in feinen Nadeln heraus. Farblos erhält man die Basis durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kaustischem Kali. Zuletzt löst man sie zur Trennung von jeder Spur von Morphin in Aether. Anderson.

Das Codëin ist farblos, krystallinisch, fast geschmacklos, stark alkalisch; es fällt Blei- und Eisensalze. Die Codëinsalze werden durch Ammoniak (nach Anderson, im Widerspruch gegen frühere Beobachter) gefällt, aber sehr langsam und krystallinisch; durch Kali schneller, theils ölig, theils krystallinisch. In sehr concentrirter Kalilösung ist das gefällte Codëin unlöslich, dagegen ziemlich löslich in verdünnter Lauge. In Ammoniak ist es (ungefähr wie in Wasser) schwerlöslich, indem 100 Th. etwa $1\frac{1}{2}$ Th. Codëin auflösen. Durch Salpetersäure wird es gelb, durch Fe^2Cl^3 nicht blau. Häufig ist es dem $\overset{+}{Mph}$ beigemengt, und wirkt wohl demselben ähnlich; auch ist es als Heilmittel in die französische Pharmakopöe aufgenommen.

Sein salzsaures Salz krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen (Nadeln), welche in ihrem gleichen Gewicht heissen, und in 20 Th. kalten Wassers sich lösen, und Krystallwasser enthalten. Sein schwefelsaures Salz zeigt ein ganz ähnliches Verhalten und ist völlig neutral. Sein Platindoppelsalz ist anfangs blassgelb, pulverförmig, wird aber beim Stehen in der Flüssigkeit allmählig orangegelb und krystallinisch.

Amorphes Codëin. Löst man Codëin in überschüssiger mässig starker Schwefelsäure, so wird es dunkel und gibt mit Sodalösung einen Niederschlag, was bei den Codëinsalzen sonst nicht geschieht. Der Niederschlag ist amorphes oder modificirtes Codëin, ähnlich dem amorphen Chinin, das durch eine gleiche Behandlung erhalten wird (Chinoidin). Es schmilzt bei 100^0, ist in Wasser

nicht, in Alkohol leicht löslich; alle seine Salze sind amorph und trocknen beim Verdunsten zu braunen harzigen Massen ein. Die Zusammensetzung ist im amorphen Codëin noch dieselbe wie im normalen Alkaloid.

Durch Salpetersäure entsteht aus Codëin zuerst eine Nitrobase, die aber nur schwierig rein gewonnen werden kann. Sie krystallisirt in seidenglänzenden, rehfarbigen Nadeln, und ist in heissem Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich; mit Säuren erzeugt sie lösliche, neutrale Salze. Durch Behandlung des Nitrocodëins mit Schwefelammonium erhält man eine neue Basis, Azocodëin, welche in Alkohol äusserst löslich ist und gewöhnlich als amorphe braune Masse erscheint; ihre Formel ist wahrscheinlich $C^{36}H^{22}N^{2}O^{6}$. — Auch mehrere Brom- und Chlor-Substitute des Codëins sind bekannt.

Dicyanocodëin, erhalten durch Einleiten von Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von Codëin, krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Blättchen, und löst sich schwer in Wasser. Es ist eine neue, übrigens sehr leicht sich zersetzende Basis, welche aus 2 Atomen Cyan und 1 At. Codëin besteht.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk entstehen aus Codëin: Methylamin und Propylamin. Bei Einwirkung von starker NO^5 auf Codëin erzeugt sich eine harzartige Säure, welche in Kali mit rother Farbe sich löst und beim Erhitzen der Lösung eine reichliche Menge einer flüchtigen Basis liefert.

d. Thebain $C^{25}H^{14}NO^3$ (auch Paramorphin).

Wird aus dem Opiumauszug durch Kalkhydrat gefällt; der Niederschlag wird gut ausgewaschen, an eine Säure gebunden, wieder mit Ammoniak gefällt und aus Aether umkrystallisirt. Es bildet kleine farblose Krystalle, die scharf schmecken und alkalisch reagiren (Unterschied von dem ihm am ähnlichsten Alkaloid, dem Narcotin). Durch Schwefelsäure wird es blutroth; die Morphinreaktionen fehlen ihm.

e. Narcëin. Ist noch wenig erforscht. Es krystallisirt in haarfeinen Säulchen von bitterem und stechendem Geschmack, ist in Wasser schwer-, und in Aether unlöslich. Schmilzt bei 92^0. Mit Säuren verbindet es sich schwierig. Mit manchen Mineralsäuren gibt es Verbindungen, die auf Wasserzusatz blau, durch mehr Wasser wieder farblos, durch geschmolzenes Chlorcalcium dann noch einmal blau werden.

f. Pseudomorphin (Phormin von Berzelius) ist noch weniger gründlich gekannt als das Narcëin. Es soll mit Eisenoxydsalzen sich bläuen wie Morphium und sein SO^3-Salz in glänzenden Schüppchen krystallisiren. Im Wasser, dem etwas Kali zugesetzt ist, löst es sich leicht. Es scheint nicht giftig zu seyn, und in manchen Opiumsorten gar nicht vorzukommen.

g. Porphyroxin (Opin nach Berzelius) krystallisirt in feinen Nadeln; seine Lösungen werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren roth. Es ist noch fraglich, ob es in der That ein Alkaloid ist. Merk.

h. Papaverin $C^{40}H^{21}NO^8$ ist erst vor Kurzem von Merk aus den Rückständen von der Morphinbereitung ausgeschieden worden. Es krystallisirt in farblosen Spiessen, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich sind. Durch concentrirte SO^3 färben sich seine Krystalle blau. Seine Salze sind grösstentheils schwerlöslich, das salzsaure Papaverin ist durch seine Neigung zur

Krystallisation ausgezeichnet; einige seiner Salze erscheinen auch als ölige Flüssigkeiten. Merkwürdigerweise scheint es keine Wirkung auf den Organismus zu äussern.

i. Opianin, das neuestentdeckte Opiumalkaloid wurde von Hinterberger aus einem käuflichen Narcotin gewonnen, welches zum grössten Theile daraus bestand. Seine Formel ist $C^{66}H^{36}NO^{23}$. Die Beschreibung seiner Eigenschaften und Verbindungen ist noch zu erwarten.

Eine Opiumvergiftung wird am besten nachgewiesen durch die Reaktionen der Mekonsäure (mit Fe^2O^3-Salzen) und die des Morphins; zur Darstellung des letzteren aus thierischen Flüssigkeiten ist etwa dasselbe Verfahren einzuschlagen, wie zu seiner Bereitung überhaupt, nur müssen zuerst die Eiweisskörper durch Coagulation entfernt werden. Merk hat vorgeschlagen, die zu prüfende Flüssigkeit mit Kali zu fällen, den Niederschlag in Aether zu lösen, und in den Aether Papierstreifen zu tauchen, die man trocknet; so bleibt Porphyroxin auf dem Papier, das dann mit Salzsäure befeuchtet durch Wasserdampf roth wird. Die Güte des Opiums ergibt sich aus dem Reichthum an Fällung, die durch kohlensaure Alkalien aus dem sauern Opiumauszug erfolgt, und aus der Röthung einer sehr verdünnten Opiumabkochung bei Zusatz von Eisenchlorid. —

Zum Schlusse mögen die Analysen von verschiedenen Smyrnaer Opiumsorten, die Mulder untersuchte, eine Vorstellung von dessen Mischung geben; in 100 Theilen fanden sich:

Narcotin . .	6—9	Theile	Mekonsäure . .	5—7	Theile
Morphin . .	2—10	„	Kautschuck . .	3—6	„
Codein . . .	0,6—0,8	„	Arabin . . .	22—25	„
Narceïn . .	6—13	„	Bassorin . . .	17—21	„

ausserdem Farbstoffe, Harze, Salze, Cellulose, Wasser u. A.

2. Die Alkaloide aus Chelidonium und Glaucium.

In dem gefärbten Milchsafte dieser ebenfalls zu den Papaveraceae gehörigen Pflanzen finden sich mehrere von Polex und Probst entdeckte Alkaloide, die aber nicht narkotisch wirken.

Das Chelerythrin (Chelin, Pyrrhopin) $C^{36}H^{16}NO^8$ ist schwach gelblich, unlöslich in Wasser, löslich in wasserfreiem Alkohol; die Lösung ist gelb, schmeckt brennend scharf und setzt beim Verdunsten warzige Krystalle ab. Seine Salze sind rothgelb, und lösen sich auch mit dieser Farbe in Wasser. — Das Chelidonin krystallisirt in farblosen Tafeln und löst sich etwas in siedendem Wasser. Seine Salze sind farblos, von bitterem Geschmack. — Das Glaucin ist krystallisirbar, in Wasser löslich und sehr scharf; durch Säuren sowohl als durch die Luft verändert es sich äusserst leicht, indem es sich meist roth oder violett färbt. Ausser ihm kommt im Milchsaft von *Glaucium luteum* noch ein zweites Pflanzenalkali (Glaukopikrin) vor.

3. Alkaloide der Strychnosarten.

Sie sind heftige Gifte, welche eine spezielle Wirkung auf das Rückenmark ausüben. Die bekanntesten Stoffe, in denen sie sich vorfinden, sind die Krähenaugen (Früchte von *Strychnos nux vomica*), die Ignatiusbohnen, das Schlangenholz und die falsche Angusturarinde. Wahrscheinlich sind sie auch in den tödt-

lichen Pfeilgiften der ostindischen Eingebornen, im *Upas tieuté*, vielleicht auch im Wooraragift vorhanden. In den eben genannten Pflanzen scheinen sie hauptsächlich an Milchsäure, nach anderen an eine eigenthümliche Säure, Igasursäure (vgl. 322), gebunden zu seyn.

a. Strychnin $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ (Regnault und Nicholson) ist die giftigste dieser Basen, und wird am wohlfeilsten aus den Brechnüssen bereitet.

Diese werden nämlich durch einmaliges Behandeln mit kochendem Alkohol von 0,94 von ihrem Fette befreit, um sie pulvern zu können; dann wiederholt mit Alkohol ausgekocht, um Strychnin und das es begleitende Brucin zu lösen. Die weingeistigen Lösungen werden mit Bleizucker versetzt, der Farbstoff, Pflanzensäuren u. A. ausfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird eingeengt und dann mit Bittererde einige Tage stehen gelassen; der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, dann getrocknet und mit Alkohol von 0,83 ausgezogen. Beim Abdestilliren des grössern Theils des Alkohols scheidet sich beinahe reines Strychnin aus, während das Brucin in der Lösung bleibt.

Das Strychnin krystallisirt in vierseitigen, farblosen Säulen, reagirt deutlich alkalisch und schmeckt ausserordentlich bitter; selbst in kochendem Wasser ist es fast unlöslich, ertheilt demselben aber doch einen sehr bitteren Geschmack. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich (das Brucin leicht löslich). Es ist eines der stärksten Gifte, das durch Starrkrampf, Erstickungszufälle u. A. tödtet. Als Heilmittel wird es namentlich gegen Lähmungen angewandt. Brucinfreies Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth. Durch Schwefelcyankalium wird es in sternförmig gruppirten Krystallen gefällt. Durch conc. Schwefelsäure und chromsaures Kali wird es prachtvoll violett (Otto); ebenso durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure dunkelblau. [1])

b. Brucin $C^{26}H^{26}N^{2}O^{8}$ (Laurent) krystallisirt auch in vierseitigen Säulen, die sehr bitter schmecken. Aber es unterscheidet sich von Strychnin dadurch, dass es mit Salpetersäure tief roth wird, und bei nachherigem Zusatz von Zinnchlorür sich violett färbt, und dass es in absolutem Alkohol löslich ist. Durch Chlorgas wird die Lösung der Strychninsalze getrübt, nicht aber die der Brucinsalze. Es wirkt dem Strychnin ähnlich, aber lange nicht so heftig. Mit starker NO^5 übergossen, soll es neben einem gelbbraunen Körper (Kakothelin) noch salpetrigsaures Aethyloxyd liefern (Laurent und Gerhardt); letzteres wurde von Liebig bestritten, der eine ätherartige Flüssigkeit dabei erhielt, welche schwerer als Wasser ist und erst bei 70° siedet (der Salpeteräther ist leichter als Wasser und siedet schon bei 16°). Die Natur dieser Flüssigkeit ist auch nach den neuesten Untersuchungen von Rosengarten, Baumert und Merk noch nicht ganz ermittelt.

Sollte sich das Auftreten des NO^3AeO bestätigen, so wäre es ein Anzeichen, dass das Brucin eine äthylirte Basis ist (Aethyl enthält), denn diese Basen erzeugen mit NO^3 den genannten Aether.

Das Kakothelin besteht nach Laurent aus $C^{42}H^{22}N^{4}O^{20}$; es setzt sich nach beendigter Einwirkung der NO^5 auf Brucin bei gewöhnlicher Temperatur als eine orangegelbe Substanz ab, welche in gelben Blättern krystallisirt erhalten

---

[1]) Rousseau hat durch heftige Oxydationsmittel aus Strychnin eine eigenthümliche farblose und krystallisirbare Säure erhalten, welche näher untersucht zu werden verdient.

werden kann. Strychnin und Brucin geben beide auch mit Eisenblausäure krystallisirbare Salze (Brandis), sowie mit Chlor und Brom substituirte Basen.

In dem Curaragift der Wilden des tropischen Amerika's fand Boussingault ein Alkaloid, Curarin, das vielleicht dem Strychnin an die Seite zu stellen, bis jetzt aber nicht genau studirt ist. Es wurde als eine hornartige, an der Luft sehr zerfliessliche und sehr bittere Masse beschrieben, die mit Säuren unkrystallisirbare Salze liefere. In Wunden gebracht, soll es sehr giftig wirken, aber durchaus nicht beim Verschlucken.

4. Alkaloide der Ranunculaceae und Colchicaceae:

Sie sind sehr scharf und bewirken daher leicht Entzündungen, zuweilen selbst tödtliche Magenentzündung; manche von ihnen sind N-haltige, basische Harze.

a. Veratrin $C^{30}H^{24}NO^{6}$ findet sich im Sabadillsaamen und in der weissen Niesswurzel; es stellt ein farbloses Harz dar, von brennend scharfem, aber nicht bitterem Geschmack; ist geruchlos, erregt aber durch seinen Staub das heftigste Niessen. Es reagirt alkalisch, schmilzt bei 115⁰, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Seine Salze sollen leicht krystallisiren, und schmecken sehr scharf. In der Heilkunde wird es bis jetzt hauptsächlich äusserlich gegen Nevralgien und Lähmungen angewandt (Turnbull).

b. Sabadillin ist krystallinisch, farblos, unerträglich scharf; schmilzt bei 200⁰ und löst sich in kochendem Wasser. Einige erklärten es, aber wohl mit Unrecht, für eine Natronverbindung des Veratrins. In dem Veratrin des Handels scheint immer Sabadillin neben Veratrin vorzukommen (Couërbe).

c. Jervin, ebenfalls ein Alkaloid der weissen Niesswurz, ist krystallisirbar, in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 190⁰. Seine Salze mit SO^3, ClH, NO^5 sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol. Es besteht aus $C^{60}H^{45}O^{5}N^{2}$.

d. Colchicin wird besonders aus den Saamen der Herbstzeitlose dargestellt, ist krystallisirbar, schmeckt bitter scharf, nicht brennend und bewirkt kein Niessen (Unterschiede von Veratrin); in Wasser löst es sich ziemlich leicht. Auch seine Salze schmecken bitter scharf. Schon in kleiner Dosis erregt es Purgiren, zuweilen Erbrechen. Es ist wohl das wirksame Princip des gegen Gicht und Rheumatismus lebhaft angerühmten *vinum colchici* (mit spanischem Wein aus den Wurzeln oder Saamen bereitet).

e. Delphinin ist die scharfe Materie aus den Stephanskörnern (*Delphinium staphisagria*) und bis jetzt nur als ein gelbliches brennend scharfes Harz bekannt, dessen neutrale Salze bitterscharf schmecken. Es schmilzt bei 120⁰.

f. Aconitin; findet sich in verschiedenen Aconitumarten, aus deren frisch ausgepresstem Safte es bereitet wird. Es ist schwierig oder nicht krystallisirbar, mehr harzartig, schwerer als Wasser, reagirt stark alkalisch, schmeckt bitterscharf, schmilzt leicht und löst sich in 150 Th. kalten und 50 Th. kochenden Wassers. Es soll die Pupille etwas erweitern. Seine Salze sind neutral, aber nicht krystallisirbar. Neuerer Zeit ist es besonders in England als Arzneimittel gegen Gicht, Gesichtsschmerz etc. empfohlen worden (Turnbull, Flemming).

Von Goldchlorid wird es gelblich weiss, und von $PtCl^2$ nicht gefällt. Nach v. Planta besteht es aus $C^{60}H^{47}NO^{14}$.

5. Alkaloide der *Solaneae*.

a. Solanin, kommt in den Beeren des schwarzen Nachtschattens, in der ganzen Pflanze von *Solanum dulcamara*, in den Beeren und namentlich in den Keimen der in den Kellern gelagerten Kartoffeln vor. Aus letzteren wird es am zweckmässigsten bereitet. Spuren von ihm finden sich selbst in den Kartoffelknollen. Es krystallisirt in farblosen Säulen, schmeckt schwach bitter, eckelhaft und erzeugt im Schlunde ein lang andauerndes Kratzen. In kaltem Wasser, Alkohol und Aether löst es sich schwer. Seine Salze schmecken bitter scharf und sind nicht krystallisirbar; als grosse Ausnahme unter den pflanzlichen Alkaloiden ist auch sein Platindoppelsalz leicht löslich. In grösseren Gaben wirkt es giftig. Durch starke Schwefelsäure wird es orange, durch Salpetersäure farblos gelöst, nachher gelb.

b. Atropin (Syn. Daturin) ist in allen Theilen der Tollkirsche und des Stechapfels enthalten, vielleicht an eine eigenthümliche Säure gebunden. Nach Bouchardat stellt man es dadurch dar, dass man den Auszug (aus *Atropa belladonna*) durch jodhaltiges Jodkalium fällt und den Niederschlag durch Zink und Wasser zerlegt; das Metalloxyd scheidet man mittelst $\ddot{C}\dot{K}$ ab, und löst das Alkaloid in Alkohol auf. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, ist geruchlos, äusserst bitter mit scharfem, fast metallischem Nachgeschmack, und erweitert von allen narkotischen Giften die Pupille am stärksten und andauerndsten. Es schmilzt bei 100°, löst sich in 200 Th. kalten und 50 Th. heissen Wassers und besteht aus $C^{34}H^{23}NO^6$. Seine meisten Salze sind schwer oder nicht krystallisirbar. Durch Goldchlorid wird es schwefelgelb, durch $PtCl^2$ als ein gelbes Pulver gefällt, welches sich harzartig zusammenballt und in ClH leicht löst (v. Planta). Von Jodtinktur wird es kermesfarben und von Gerbsäure weiss gefällt. An der Luft wird es leicht verändert und in das sogenannte Tropin (Berzelius) verwandelt. Chlor färbt es gelb, concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, später wird es darin roth und schwarz. Auf den Menschen wirkt es sehr heftig, wobei zuerst und am beständigsten Trockenheit im Halse mit erschwertem Schlucken auftritt (Allan hat es in drei Fällen von Vergiftung mit *Datura stramonium* im menschlichen Harn unverändert nachweisen können); auf Kaninchen wirkt es kaum merklich (Bouchardat). Besonders gegen chronische Nervenübel ist es als Heilmittel empfohlen worden.

c. Hyoscyamin: aus dem Bilsenkraut; ist ebenfalls krystallinisch und schmeckt tabacksartig scharf, riecht auch (im unreinen Zustande) tabackähnlich. Geiger. Seine Salze sind neutral. Auch es ist sehr giftig und erweitert die Pupille bedeutend.

6. Alkaloide der Cinchoneen.

In den Rinden der Cinchona-Arten, vorzugsweise in deren Bast und Splint [1]), finden sich arzneilich sehr wirksame Pflanzenbasen neben Chinagerbsäure, China-

[1]) Nach Wedell's neuester Arbeit tritt das Chinin allein in den Zellen des Dermas (der lebenden Rindenschicht) der ächten Cinchoneen auf, und zwar in

säure, Chinaroth, unorganischen Substanzen u. A. Man zieht die Alkaloide daraus mit saurem Wasser aus, fällt und trennt sie nach verschiedenen Methoden. Die Alkaloide sind Chinin, Cinchonin, Aricin, Cinchotin und noch eine oder mehrere weniger sicher erforschte Basen. In der *cortex chinae regiae* waltet das Chinin, in der China *huanuco, huamalis* und *Loxa* das Cinchonin vor; in den gelben und rothen Chinarinden scheinen oft beide etwa zu gleichen Theilen vorzukommen. Das Aricin spielt nach Vorkommen und Wirkung jedenfalls eine untergeordnete Rolle.

a. Chinin (gewöhnliches oder αChinin).

$C^{20}H^{12}NO^{2}$ (Liebig, Wertheim) $\overset{+}{Ch}$.

Diese in Aether lösliche Chinabase ist für den Arzt die wichtigste. Sie ist stark bitter, in 400 Th. Wasser löslich, krystallisirbar. Ihr Hydrat enthält 3 At. HO (14%); in den Salzen behält das αChinin diese 3 Wasseratome bei. Die Chininsalze sind sehr häufig basisch (wenn Liebig's Formel angenommen wird) und dann in Wasser schwer löslich; die neutralen Chininsalze reagiren sauer; sie schmecken sehr bitter und zeigen einen schönen Perlmutterglanz. Manche Chininsalze lösen sich auch in Alkohol und Aether. Das basisch schwefelsaure Salz ist schwer löslich; das neutrale ist leicht löslich in Wasser. Die Chininsalze sind ausgezeichnete tonische und fieberwidrige Mittel von sehr bitterem Geschmack; da sie aber im Preise ziemlich hoch stehen, werden sie nicht selten verfälscht.

Wertheim hat die von Liebig aufgestellte Formel des $\overset{+}{Ch}$ wieder bestätigt. Zieht man die Form des Chinolins $C^{18}H^{8}N$ von dem wasserfreien $\overset{+}{Ch}$ ab, so bleibt $C^{2}H^{4}O^{2}$ übrig. Diese dem Methylalkohol isomere oder identische Gruppe erklärt die Ameisensäure, welche bei der Destillation des Chinins mit Kalihydrat an KO gebunden im Rückstand sich befindet, während Chinolin übergeht. Hienach könnte man sich das Chinin als mit Holzgeist gepaartes Chinolin denken (?).

Eine Beimengung des weniger wirksamen Cinchonins erkennt man daran, dass sich in einer genügenden Menge von Kalkwasser das Chininsalz löst, während das Cinchonin zurückbleibt; auch kann man durch Soda beide Basen ausfällen, wo dann nur das Chinin in Aether sich löst. Feuerbeständige unorganische Stoffe darin ergeben sich beim Verbrennen. Salicinbeimischung wird durch Vitriolöl angezeigt, welches dasselbe roth färbt. Bei Anwesenheit von Mannit oder Kohlenhydraten erzielt man durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bis 100° eine Schwärzung, während sich reines Chinin dabei nicht verändert.

Neuester Zeit ist auch das baldriansaure Chinin in den Arzneischatz aufgenommen worden; man bereitet es durch Sättigen von Chinin mit wässeriger Baldriansäure; es krystallisirt in glänzenden Tafeln oder Nadeln, ist luftbeständig, schmeckt sehr bitter und löst sich in 110 Theilen kalten und 40 Theilen siedenden Wassers.

Beim innerlichen Gebrauch geht wenigstens ein Theil des Chinins unzersetzt in Harn über (nach Piorry sehr schnell) und kann daraus durch jodhalti-

---

denjenigen Zellen, die in der Faserschichte des Dermas liegen; in seiner reinen Zellenschichte findet sich das Cinchonin. Je stärker auf dem Bruche der Rinde die Faserschichte, um so reicher ist sie also an Chinin.

ges Jod-Kalium gefällt werden; derjenige Theil, welcher die Wirkung vermittelt, wird wohl im Organismus zersetzt.

b) β und γ Chinin.

Van Heijningen zeigte neuester Zeit, dass das Chinin $C^{20}H^{8}NO^{2}$ in drei Modifikationen auftreten kann, welche drei verschiedene Hydrate bilden: nämlich

α Chinin, dessen Hydrat (u. schwefelsaure Salze)	3 At. HO	enthalten
β Chinin	2 At. HO	„ „
γ Chinin	1 At. HO	enthalten.

Das β $\overset{+}{\mathrm{Chin}}$ (Cinchotin) fand er hauptsächlich in dem sogen. Chinoidin, auf welches wir später zurückkommen.

Er zog das Chinoidin mit Aether aus, verwandelte die aufgelösten Basen (viel β $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ und ein wenig α $\overset{+}{\mathrm{Chin}}$) in schwefelsaure Salze, entfärbte mit Thierkohle und fällte mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde in 90proc. Alkohol gelöst, woraus nach einiger Zeit das β Chinin auskrystallisirt, während α Chinin gelöst bleibt.

Es krystallisirt in grossen farblosen Säulen, die an der Luft undurchsichtig werden, schmilzt bei 160⁰, löst sich kaum in kaltem Wasser, in 45 Theilen absol. Alkohol und in 90 Theilen Aether. Mit Säuren bildet es neutrale und basische Salze von stark bitterem Geschmack; ihre Löslichkeitsverhältnisse weichen öfters von denen der entsprechenden α Chininsalze etwas ab. Das γ Chinin hat im wasserfreien Zustande ebenfalls die Zusammensetzung des gewöhnlichen $\overset{+}{\mathrm{Chin}}$, aber im hydratischen führt es nur 1 At. H O (5⁰/₀). Man gewinnt es durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von gewöhnlichem Chinin in absolutem Alkohol, wo zuerst ein Harz erscheint, welches nachher krystallisirt. Das basisch-schwefelsaure Salz des γ $\overset{+}{\mathrm{Chin}}$ enthält gleichfalls nur 1 At. HO.

c) Cinchonin $C^{40}H^{24}N^{2}O^{2}$ Regnault. $\overset{+}{\mathrm{Cin}}$.

($C^{38}H^{22}N^{2}O^{2}$ Laurent. $C^{20}H^{11}NO$ Liebig.) Man trennt das $\overset{+}{\mathrm{Cin}}$ vom $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ gewöhnlich dadurch, dass man beide Basen an Schwefelsäure bindet, wo dann das schwefelsaure Chinin als das schwerlöslichere Salz zuerst anschiesst; die Mutterlauge wird hierauf mit Kali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem das $\overset{+}{\mathrm{Chin}}$ in kleinen vierseitigen Säulen anschiesst. Es schmeckt ebenfalls bitter, ist aber selbst in kochendem Wasser schwer, und in Aether fast gar nicht löslich. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich, nicht aber in Kalkwasser. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht verändert.

Seine Salze sind denen des Chinins sehr ähnlich, leicht krystallisirbar, meistens leichter löslich als die entsprechenden Chininsalze, und schmecken sehr bitter; sie werden durch doppelt kohlensaures Alkali nach Zusatz von Weinsteinsäure gefällt, die Chininsalze nicht. Ihre medicinische Wirksamkeit ist geringer.

Laurent hat Chlor- und Bromsubstitute des Cinchonins dargestellt, deren Salze einen merkwürdigen Isomorphismus zeigen mit den entsprechenden Salzen des unveränderten Alkaloids. — Mit Kalihydrat destillirt geben $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ wie $\overset{+}{\mathrm{Cin}}$ das S. 388 beschriebene Chinolin.

Die Formel des Cinchonins ist trotz der Untersuchungen der ausgezeichnetsten Chemiker noch nicht sicher festgestellt, weil es nach seiner Bereitungsweise wohl fast immer β Chinin einschliesst, zuweilen auch noch Harz. Jedenfalls enthält es nur etwa die Hälfte vom O des Chinins.

Das sogenannte Chinoidin ist diejenige Materie, die nach der Ausfällung des $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ und $\overset{+}{\mathrm{Cin}}$ in der Mutterlauge bleibt; es wird aus dieser durch kohlensaures Kali ausgefällt. So wie es im Handel vorkommt, ist es ein Gemenge von Stoffen, und löst sich in Aether mit einem Rückstand von 12—15%, dagegen vollständig in Säuren oder Weingeist. Es wurde von Sertürner für viel wirksamer als $\overset{+}{\mathrm{Ch}}$ oder $\overset{+}{\mathrm{Cin}}$ gehalten, wovon man jetzt ganz zurückgekommen ist; doch ist es immer besonders für die Armenpraxis wegen seiner Wohlfeilheit ein nicht unwichtiges Fiebermittel. Die neueste Untersuchung von van Heijningen lehrte, dass es dreierlei Basen enthält; nämlich gewöhnliches Chinin (3%), Cinchonin (6—8%), und endlich β Chinin (50—60); überdiess ist noch eine farblose harzartige Materie darin, die an der Luft bald braun wird. Winkler und Liebig hielten es für amorphes Chinin, Heijningen aber stellte daraus auch das β Chinin krystallisirt dar.

Das Chinidin wurde von Winkler in einer eigenthümlichen Chinarinde entdeckt. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen, ist in Wasser wenig löslich, und liefert eben so bittere Salze als das Chinin. W. glaubt, dass es diesem gleich zusammengesetzt sey.

d. Aricin (Cinchovatin) $C^{20}H^{12}NO^{3}$.

Kommt in der Cusco- und Jaën-China vor, krystallisirt in Nadeln, schmeckt schwach bitter, ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich. Von starker Salpetersäure wird es grün gefärbt, was sein Haupterkennungszeichen ausmacht. Seine Salze schmecken bitter und herb, sind in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das Paricin, Pitoyin u. A. sind noch zweifelhafte Alkaloide aus ächten oder hauptsächlich aus unächten Chinarinden. Die Güte der Chinarinden richtet sich nach ihrem Alkaloidgehalt, also namentlich nach der Menge von Niederschlag, den Alkalien, Gerbsäurelösungen u. A. in ihren sauren Auszügen erzielen; am sichersten ist aber zu ihrer Werthbestimmung die genaue Scheidung und Wägung der zwei Hauptalkaloide.

7. Pflanzenbasen, die unter einander wenig oder nichts Gemeinschaftliches zeigen:

Emetin ist das wirksame Prinzip verschiedener Arten von Brechwurz *(Ipecacuanha)*; wahrscheinlich ist es noch nicht im völlig reinen Zustande dargestellt worden; soweit man es kennt, ist es gelblich, harzartig, leicht schmelzbar;

alle seine Salze sind unkrystallisirbar. Es schmeckt widrig bitter und wirkt in hohem Grade brechenerregend.

Berberin ist in den Verdickungsschichten der Zellhäute der Columbowurzel, viel reichlicher und reiner aber in allen Zellen und besonders in den goldgelben Verdickungschichten der Gefässe und Holzzellen von *Berberis vulgaris* abgelagert. In der Columbo ist es an eine eigene Säure, die Columbosäure, gebunden. (Bödeker.) Es besteht aus $C^{42}H^{18}NO^{9}$, Fleitmann. Die krystallisirte Base sowie ihre Salze sind gelb, in Wasser löslich. Durch Destillation mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat liefert es Chinolin. Es lässt sich als gelber Farbstoff auf Zeuge, am besten auf Seide fixiren. Ausser ihm findet sich in der Berberis noch eine Basis: Oxyacanthin oder Berbin genannt.

Pelosin (Cisampelin) $C^{36}H^{21}NO^{6}$ ist eine im reinen Zustande amorphe Base aus der *radix pareirae bravae*. An feuchter Luft geht es in ein ihm sehr ähnliches Alkaloid Pellutein über, welches die Formel $C^{24}H^{21}NO^{7}$ besitzt und in Aether nicht mehr löslich ist.

Lobelin: In der *Lobelia inflata*, einem viel angepriesenen Mittel gegen Asthma, findet sich eine ihrer Zusammensetzung nach nicht näher erforschte, deutlich alkalisch reagirende Basis, welche schon in der Gabe von 1 Gran in den Magen eines Thieres gebracht, Erweiterung der Pupille und die heftigsten narkotischen Erscheinungen hervorruft. Das Lobelin stellt im reinen Zustand eine ölige Flüssigkeit dar, deren salzsaure Verbindung in vierseitigen Prismen krystallisirt; auch sein schwefelsaures und kleesaures Salz sind krystallisirbar. Procter gibt an, dass es bei 100° zerstört werde. Neben diesem Alkaloid enthält die Lobelia noch (30%) fettes Oel, Harz und die Lobeliasäure.

Harmalin $C^{27}H^{14}N^{2}O^{2}$ (Fritzsche) ist ein farbloses, krystallisirbares Alkaloid einer südrussischen Steppenpflanze, des *Peganum harmala*, in deren Samenhaut es neben einer zweiten Basis, dem Harmin (Leukoharmin), fertig gebildet vorkommt. Das Harmalin ist in Wasser schwer löslich, beinahe geschmacklos, seine löslichen Salze schmecken rein bitter; in Aether ist es sehr wenig löslich. Die Harmalinsalze sind schwefelgelb, ihre Farbe haftet aber nicht an Zeugen. An feuchter Luft wird das Harmalin schnell braun, besonders wenn etwas Ammoniak mitwirkt.

Das Harmin $C^{27}H^{12}N^{2}O^{2}$ entsteht aus dem Harmalin durch Oxydation; es krystallisirt in farblosen, glänzenden Säulen, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich verhalten wie das Harmalin. Die Harminsalze sind farblos und rein bitter; Alkalien fällen daraus das Harmin zuerst in Form eines Oels, das nachher krystallisirt.

Das Nitroharmalin (Chrysoharmin) $C^{27}H^{13}N^{3}O^{6}$ bildet sich durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Harmalin und stellt feine, hellgelbe, in heissem Wasser und besonders in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar; es treibt beim Kochen Ammoniak aus seinen Salzen aus (Fritzsche).

Hydrocyanharmalin ist eine neue Basis, die aus Blausäure und Harmalin entsteht und auffallenderweise noch dasselbe Sättigungsvermögen für Säuren besitzt, wie das Harmalin selbst; es krystallisirt in rhombischen Tafeln, und wird durch verdünnte Säuren oder Alkalien nicht zersetzt. Dagegen kann man durch Kochen seiner wässerigen Lösung, oder durch Erhitzen seiner Krystalle bis 180° es in seine componirenden Bestandtheile, Blausäure und Harmalin, wieder zerlegen. Mit Salpetersäure gekocht liefert es einen prachtvoll rothen Körper, der sich leicht zersetzt und durch Ammoniak grün wird.

Durch Digestion mit Alkohol erzeugt sich aus dem Harmalin eine rothe

Basis, deren Salze roth sind, und sich als Farbstoffe auf Zeuge fixiren lassen; desshalb wird von den Harmalasamen in Russland Anwendung in der Färbekunst gemacht. Diese merkwürdige Base, Porphyrharmin (von πορφύρεος, roth) genannt, verdient eine nähere Untersuchung.

Bebeerin $C^{38}H^{21}NO^{6}$ (v. Planta).

Unter diesem Namen ist seit 1843 das in der Rinde der *Nectandra Rodiei*, eines in Demarara wachsenden Baumes, vorkommende Alkaloid bekannt, welches durch seine medizinischen Eigenschaften als ein wohlfeileres Surrogat für die China-Alkaloide die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Sein unreines schwefelsaures Salz kommt im europäischen Handel vor; dessen völlige Reinigung ist übrigens sehr umständlich.

Diese Reinigung geschieht, indem man das schwefelsaure Salz in Wasser löst, durch Ammoniak die Basis fällt, nach dem Auswaschen dieselbe in Essigsäure löst, das Filtrat mit einer Lösung von Bleizucker im Ueberschuss zusammengiesst und so lange Kalilauge zusetzt, als noch ein Niederschlag von Bebeerin-Bleioxyd erfolgt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, im Wasserbad getrocknet und mit wasserfreiem Aether ausgezogen; beim Abdestilliren des letzteren bleibt das Alkaloid als eine gelbliche syrupartige Masse zurück. Diese wird in absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung unter stetem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wo sich ein flockig-pulvriger Niederschlag erzeugt, der nach dem Auswaschen und Trocknen ganz farblos ist (v. Planta).

Die reine Basis ist ein vollkommen farb- und geruchloses, luftbeständiges, amorphes Pulver, welches bei 180⁰ schmilzt, und bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt. Das Bebeerin reagirt stark alkalisch und sättigt Säuren vollständig, seine Salze sind aber nicht krystallisirbar. In Wasser ist es sehr wenig, in Weingeist leicht löslich. Alkalien fällen es aus seinen Salzen in weissen schleimigen Flocken, welche im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich sind; Goldchlorid fällt rothbraun, Platinchlorid gelblichweiss, Schwefelcyankalium und Jodkalium weiss. Sein Platindoppelsalz hat die Formel $C^{38}H^{21}NO^{6} + ClH + PtCl^{2}$.

Piperin $C^{70}H^{37}N^{2}O^{10} + 2$ aq. (Wertheim).

Es findet sich im schwarzen, weissen und langen Pfeffer, krystallisirt in farblosen Säulen, ist geschmack- und geruchlos (hat also nichts mit den scharfen Eigenschaften des Pfeffers zu thun), in kaltem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist; es schmilzt bei 100⁰. Wird es mit Natronkalk längere Zeit im Oelbad bis 160⁰ erhitzt, so liefert es eine Menge farblosen Oels, das merkwürdigerweise die von Anderson im Steinkohlen- und Knochenöl entdeckte Basis Picolin ist (vgl. S. 387). Der Rückstand in der Retorte bei dieser Operation ist eine Natronverbindung desjenigen Körpers, der in dem Piperin mit Picolin gepaart ist, noch verbunden mit unzersetztem Piperin, nach folgendem Schema: 2 At. Piperin lassen sich darstellen als:

$$\begin{cases} C^{58}H^{30}NO^{10} + \text{Picolin} \\ C^{58}H^{30}NO^{10} + \text{Picolin} \end{cases}$$

werden sie mit Natronhydrat erhitzt, so erzeugt sich folgende Natronverbindung:

$$\begin{cases} C^{58}H^{30}NO^{10} + NaO \\ C^{58}H^{30}NO^{10} + \text{Picolin} \end{cases}$$

und 1 At. Picolin destillirt über (Wertheim).

Es ist dieses das erste sichere Beispiel eines natürlichen Alkaloids, welches als eine gepaarte Verbindung einer künstlich darstellbaren organischen Base betrachtet werden kann.

Wertheim's Ansicht über eine ganz analoge Constitution des Narcotins wurde bei diesem mitgetheilt.

Furfurin und Fucusin.

Furfurin (von *furfur*, Kleie, vgl. Seite 247) $C^{30}H^{12}N^2O^6$ ist eine künstliche, aus dem Furfuramid durch Behandlung mit Kalihydrat von Fownes dargestellte Basis, die in seideglänzenden farblosen, Nadeln krystallisirt, unter 100⁰ schmilzt und stark alkalisch reagirt. Sie ist luftbeständig, geruchlos, von geringem Geschmack; dagegen schmecken ihre Salze sehr bitter. — (Das Furfuramid für sich ist keine Basis, und wird durch diese Behandlung mit Kali nicht zersetzt, aber wohl in der Anordnung seiner Atome verändert).

Man erhält das Furfuramid durch Mischen von Furfurol mit einem Ueberschuss von starkem Ammoniak, wo nach einigen Stunden die Masse krystallinisch erstarrt; das Furfurol nimmt hiebei 1 At. N auf und scheidet 3 At. O ab, welche sich mit dem H des Ammoniaks vereinigen. Das Furfuramid ist gelbweiss, schmelzbar, fast geruchlos, krystallinisch; an feuchter Luft oder durch wässerige Säuren zerfällt es in Ammoniak und Furfurol.

Fucusin entsteht aus Fucusamid, also mittelbar aus Fucusol, ganz analog wie Furfurin aus Furfuramid. Es ist dem Furfurin isomer und auch in den Eigenschaften sehr ähnlich.

Sinapolin $C^{14}H^{12}N^2O^2$ wird aus dem Senföl (Schwefelcyanallyl) durch Digestion mit Barythydrat und Wasser gewonnen; hiebei verliert das Senföl die Elemente von Schwefelkohlenstoff, und nimmt an seiner Stelle Wasser auf (Will). Es krystallisirt in glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, schmilzt bei 100⁰, und ist in siedendem Wasser leicht löslich. Es reagirt alkalisch und bildet leicht lösliche Salze. Seiner Formel nach lässt es sich als ein mit 2 NH^3 gepaartes Bittermandelöl ansehen: $C^{14}H^6O^2 + 2\,NH^3$. Will.

Caffein, Thein $C^{16}H^{10}N^4O^4$.

Im Kaffee, im chinesichen Thee und im sogenannten Paraguaythee [1]) findet sich auffallenderweise ein und derselbe N-haltige krystallisirbare Stoff, das Caffein; also in den drei Hauptgenussmitteln der Menschen, welche in der Form von Aufgüssen oder Abkochungen theils als nährende, theils als Luxussubstanzen verwendet werden. Ferner kommt es in der *Paullinia sorbilis* vor, die das in Brasilien so geschätzte Arzneimittel Guarana liefert. In der Chokolade endlich stossen wir auf einen dem Thein nach Zusammensetzung und Eigenschaften wenigstens homologen Stoff (Theobromin). Es ist ebenfalls sehr merkwürdig, dass diese quaternären Stoffe darin überall von einer Art Gerbstoff begleitet sind.

Man bereitet das Caffein z. B. aus dem Thee, indem man den wässerigen Auszug desselben mit Bleiessig versetzt, filtrirt, das Filtrat mit SH vom Blei befreit und abdampft.

---

1) Der Paraguaythee besteht aus den Blättern des in Südamerika einheimischen *Ilex paraguayensis* und wird in Brasilien, Peru etc. ganz in der Art des chinesischen Thees im Aufguss genossen.

Auch auf andere Arten lässt es sich leicht gewinnen, so durch Sublimation eines Thee-Extracts im Mohr'schen Apparat für Benzoësäure.

Es krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 177° schmelzen und in höherer Hitze sublimiren; es löst sich in Wasser und Alkohol, die Lösung ist nicht alkalisch; dagegen bildet es mit Säuren krystallisirbare Salze, die übrigens wegen der so schwach basischen Eigenschaften des Caffeins oft schon durch Wasser oder Alkohol zersetzt werden. Auch mit Basen und Salzen geht es, zum Theil schön krystallisirbare, Verbindungen ein, so mit Goldchlorid, salpetersaurem Silberoxyd etc. Es ist fast geschmacklos und völlig geruchlos. Im Kaffee findet es sich als Doppelsalz mit KO und der, Seite 303 beschriebenen Kaffeegerbsäure. Es wirkt innerlich genommen hauptsächlich auf die Muskelthätigkeit und das Herz, erzeugt Zittern und Herzklopfen, vielleicht indem es zu Kreatin oder diesem ähnlichen Materien wird, welche integrirende Bestandtheile der Muskeln überhaupt und namentlich des Herzens darstellen. Lehmann fand, dass es den Harnstoffgehalt des Harns wesentlich vermehrt. Bei Personen, die grösstentheils N-arme Nahrung geniessen, bei Armen, welche schwerverdauliche und fette Speisen zu sich nehmen, aus welchen kein Kreatin etc. sich bilden kann, wird der Genuss der Caffein-haltigen Getränke bis auf einen gewissen Grad den Mangel an Fleisch ersetzen können (Rochleder).

Die Zersetzung des Caffeins durch Chlor oder NO^5, oder auf der andern Seite durch Alkalien haben rücksichtlich seiner Constitution höchst interessante Aufschlüsse gegeben, deren Wichtigkeit sich auf andere quaternäre Alkaloide erstreckt, indem damit wenigstens Vermuthungen über ihre analoge Constitution völlig gerechtfertigt erscheinen.

Werden nämlich dem Caffein durch die genannten Agentien 2 At. O neben 2 HO zugeführt, so zerfällt es in nachstehender Weise:

$$\underbrace{C^{16}H^{10}N^4O^4}_{\text{Caffein}} + 2\,O + 2\,aq = \begin{cases} C^2N \text{ (Cyan, welches sich sogleich weiter zersetzt)} \\ C^2NH^5 \text{ (Methylamin)} \\ C^{12}N^2H^7O^8 \text{ (Amalinsäure).} \end{cases}$$

Es ist demnach im Caffein neben dem Radikal Cyan und dem ternären Alkali (Methylamin) noch eine Atomgruppe $C^{12}H^5N^2O^4$ vorhanden, welche durch Aufnahme von 2 H und 4 O sich in die Amalinsäure (von ἀμαλις, schwach, theils wegen der schwach sauren Eigenschaften, theils wegen der leichten Zersetzbarkeit) umwandelt. Dass in dem Caffein in der That Cyan enthalten ist, zeigt sein Verhalten zu Alkali, indem es mit starker KO-Lauge erhitzt: Cyankalium liefert. Vielleicht ist Cyanmethyl darin.

Wird ein dicker Brei von Caffein und Wasser mit Chlor behandelt, so entsteht zuerst das gechlorte Caffein $C^{16}H^9ClN^4O^4$, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen farblosen Krystallen gewonnen werden kann. Hat die Chloreinwirkung etwas länger gedauert, so findet man in der Masse die Amalinsäure neben ClH Methylamin, und zuletzt das Cholestrophan (ein Oxydationsprodukt aus der Amalinsäure).

Die Amalinsäure bildet schöne farblose Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol beinahe gar nicht löslich sind, Lackmus schwach röthen und mit den fixen Alkalien oder Baryt veilchenblaue Verbindungen eingehen. Ammoniakdämpfe färben sie roth, dann violett, und der so entstandene Körper Murexoin löst sich mit der Farbe des Murexids (Seite 348) in Wasser. Auf der Haut erzeugt die

Amalinsäurelösung dieselben widrig riechenden rothen Flecken wie eine Alloxanlösung. Es steht das Verhalten der Amalinsäure in vollständiger Parallele mit dem des Alloxantins. — Das Murexoin kristallisirt in zinnoberrothen Krystallen, deren Seitenflächen zum Theil das Licht goldgelb reflektiren; die wässerige Lösung lässt sich von einer Murexidlösung nicht unterscheiden, nur wird sie durch Kali nicht blau, sondern entfärbt.

Cholestrophan. Dieses Oxydationsprodukt der Amalinsäure (durch Cl erhalten) krystallisirt in irisirenden Blättchen, bei langsamem Abkühlen seiner heissen wässrigen Lösung in zolllangen silberglänzenden Blättern, die schon bei 100^0 sich sublimiren. Es entsteht aus der $\overline{Amal}$, indem diese 1 O aufnimmt und 1 At. $\bar{F}$ (C^2HO^3) abgibt.

Alle diese Produkte stehen in einer merkwürdigen Analogie mit entsprechenden Umsetzungsprodukten der Harnsäure (vgl. S. 347):

die Amalinsäure	entspricht dem	Alloxantin
($C^8N^2H^3O^8 + C^4H^4$)	. . . . . .	($C^8N^2H^3O^8 + 2$ HO
das Cholestrophan	entspricht der	Parabansäure
($C^6N^2O^4 + C^4H^4$)	. . . . . .	($C^6N^2O^4 + 2$ HO)
das Murexoin	entspricht dem	Murexid
($C^{24}H^{11}N^{10}O^{15} + C^{12}H^{12}$)	. . . . . .	($C^{24}H^{11}N^{10}O^{15}$ + HO)

Es lassen sich demnach die genannten Produkte aus dem Caffein mit denen aus der $\overline{Ur}$ vergleichen, wenn man zu den letzteren 1 oder mehrere At. C^4H^4 hinzufügt und 1 oder mehrere Wasseratome hinwegnimmt. Wie es Reihen von Alkoholen, fetten Säuren, Aethern, Aldehyden und Alkoholbasen gibt, welche sich nur durch n ($C^n H^n$) von einander unterscheiden, eben solche homologe Reihen existiren also auch von Alloxantin, Parabansäure etc. — Alle Säuren, welche in Pflanzen vorkommen, die Caffein erzeugen, enthalten 14 At. C, und zwar immer eine Gruppe $C^{12}H^6O^5$ verbunden mit einem Glied aus der Formylreihe oder mit Kleesäure. Die Gruppe $C^{12}H^5N^2O^4$, welche wir oben als einen Bestandtheil des Caffeins angaben, und welche bei dessen Zersetzung die Amalinsäure (durch Aufnahme von O und Wasser) erzeugt, entsteht offenbar aus jenem konstanten Bestandtheil der Kaffee- und Theesäuren, indem Ammoniak und O ein- und Wasseratome austreten. Den zweiten Bestandtheil der Kaffeesäure etc. finden wir im Caffein als Methylamin verändert. Das Cyan im Caffein erklärt sich leicht aus Umwandlungen der Formylverbindungen oder der $\bar{O}$ in den Kaffeesäuren unter Einfluss des Ammoniaks. Es scheint also auf diese Art nicht allein die Entstehung des Caffeins erklärlich, sondern überhaupt die Bildung von N-haltigen Pflanzenstoffen aus N-freien unter Mitwirkung des Ammoniaks durch einen speziellen Fall faktisch erwiesen (Rochleder).

Ueber den Kaffee wurde schon bei der Kaffeegerbsäure und der Kaffeesäure einiges bemerkt. Die Kaffeebohnen bestehen aus einem hornartigen Zellgewebe, das von der gewöhnlichen Cellulose verschieden zu seyn scheint (?), Proteïnsubstanz (11—15%), den früher betrachteten Säuren, dem Doppelsalz der Chlorogensäure mit Caffein und KO (3—5%), Fett (10—13%), Zucker und Gummi. Bei ihrer Röstung (am besten bei 200^0 und in geschlossenen hohlen Walzen) werden durch das Fett und das genannte Caffeindoppelsalz die Zellen des Perisperms zersprengt und es entstehen wohl hauptsächlich aus der Kaffeegerbsäure, vielleicht auch aus anderen Kaffeebestandtheilen, aromatische brenzliche Produkte, die sich vornehmlich dem Fett mittheilen; doch ist die Substanz,

aus welcher beim Rösten das liebliche Arom des Kaffees den Ursprung nimmt, trotz Payen's und Rochleder's umfassenden Arbeiten über letzteren, noch nicht sicher ausgemittelt. Die Menge des Aroms im gerösteten Kaffee ist ausserordentlich klein. Die grünliche Farbe der ungerösteten Kaffeebohnen ist zuweilen natürlich (durch Bildung von etwas Kaffeesäure), häufig auch künstlich erzeugt; in letzterem Falle zwar meist unschädlich, aber ganz werthlos.

Der schwarze und der grüne Thee stammen vielleicht beide von denselben zwei Pflanzenarten (*Thea viridis* und *Thea chinensis*), und sind wohl nur wegen Differenzen in der Zeit der Ernte und in der Zubereitung, besonders im Trocknen, [1]) verschieden. Beide enthalten das Arom schon gebildet unter der Form eines gelben ätherischen Oels ($^1/_2$—1$^0/_0$), ausserdem Caffein (bis 6$^0/_0$), viel Käsestoff (Péligot), Gerbstoff (die schwarzen Sorten 13-15, die grünen 18$^0/_0$) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Am häufigsten sind Verfälschungen mit anderen Blättern, die nur botanisch auszumitteln sind; eine Beimengung von Kupfersalzen, die namentlich zur Verbesserung der Farbe (bei dem durch den Seetransport zu Grunde gegangenen Thee) zuweilen geschehen soll, ist äusserst leicht zu erkennen. Warrington hat bewiesen, dass alle nach Europa gebrachten Arten von Thee mit einem grünen, wohl von den Chinesen zugesetzten, Pulver bestäubt sind, welches aus einem gelben Pflanzenpigment und Berlinerblau zu bestehen scheint. — Der Aufguss des Thees enthält hauptsächlich dessen ätherisches Oel und wirkt mehr belebend, reizend; die Abkochung mehr adstringirend. Der sogenannte Ziegelthee aus älteren, schlechteren Theesorten mit verschiedenen Zusätzen bereitet, dient in Mittelasien als ein sehr kräftiges Nahrungsmittel.

Theobromin $C^{14}H^8N^4O^4$ (Glasson).

Wird aus den Kakaobohnen in ähnlicher Weise wie das Caffein aus dem Kaffee dargestellt, durch Auskochen, Fällen mit Bleiessig u. s. w. Es ist ein krystallinisches Pulver von schwach bitterlichem Geschmack, das selbst in heissem Wasser wenig löslich ist, noch weniger in Alkohol und Aether. Es bildet mit Säuren und Salzen (Glasson) ganz ähnliche Verbindungen wie das Caffein, lässt sich aber nicht wie dieses sublimiren. Durch Gerbstoff wird es nicht gefällt, daher es manche nicht zu den Alkaloiden stellen. Es ist eine der N-reichsten Pflanzensubstanzen (36$^0/_0$ N).

Die Kakaobohnen finden sich in $^1/_2$ Fuss langen, mit einem essbaren Marke gefüllten Schaalen, und sind mannigfach verschieden je nach den klimatischen Verhältnissen, dem Grad von Reife und der Art ihrer Zubereitung. Die besten Sorten sind die sogenannten gerotteten, d. h. solche, welche nach ihrem Aushülsen aus der Schaale in die Erde vergraben und hier einer lebhaften Gährung überlassen werden; hierdurch wird ihr schleimiger Ueberzug und die Keimfähigkeit zerstört, sie werden dunkler und verlieren ihren herben Geschmack; nach etwa 5 Tagen werden sie dann an der Sonne getrocknet. Man erkennt diese Sorten an ihrem erdigen Ueberzug. — Die Kakaobohnen enthalten ein festes Fett (Kakaobutter) 43—53$^0/_0$, einen rothen Farbstoff (wohl eine Gerbsäuremodification), Theobromin, Eiweiss, Gummi und Stärke. Die Chokolade ist ein sehr feines Gemisch aus den gerösteten und geschälten Kakaobohnen, Zucker und Gewürzen, das durch Zerreiben unter Mithülfe von Wärme (zum Schmelzen des Fetts) bereitet wird. Die Verfälschungen mit Ziegelmehl, Mennige u. A. entdeckt man durch Schlämmen. Beimengung von Mehl wird ermittelt, indem man die Chokolade mit Wasser etwa $^1/_2$ Stunde kocht, noch heiss filtrirt und zum Filtrat Jodtinktur mischt; es darf da-

[1]) Nach neueren Angaben wird der schwarze Thee durch Rösten der Blätter über freiem Feuer, der grüne durch Maceriren der Blätter im Dampf und Trocknen in viel niedrerer Temperatur bereitet.

durch keine blaue Färbung entstehen (Buchner), denn das natürlich in der Kakaobohne vorkommende Stärkmehl ist so eingehüllt, dass es hier nicht durch das Filter geht (?).

Das Theobromin unterscheidet sich von dem Caffein dadurch, dass es C^2H^2 weniger enthält als das Caffein; es scheinen demnach auch bei O-haltigen Basen ähnliche Homologieen Statt zu finden, wie bei den Alkoholen, den Säuren $C^n H^n O^4$ und den ternären Alkoholbasen. Das Theobromin liefert mit Chlor ebenfalls Methylamin; als eine dem Caffein durchaus homologe Base liefert es durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln ganz analoge Substanzen wie das Caffein (und die Harnsäure), namentlich auch dem Alloxan und Murexid ähnliche Körper, welche beim Theobromin aber noch wenig erforscht sind.

8. Quaternäre, O-haltige Alkaloide aus dem Thierreich oder thierischen Substanzen.

a. Kreatinin $C^8H^7N^3O^2$ (κρεας, Fleisch).

Diese merkwürdige Basis wurde von Liebig als natürlich gebildet in der Muskelflüssigkeit und im Harne nachgewiesen, ausserdem entsteht sie künstlich aus einem neutralen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit, aus dem Kreatin. Wir wollen beide Körper hier neben einander besprechen, da sie in allernächstem Zusammenhang unter einander stehen, und beginnen mit dem Kreatin, weil dieses leicht die genannte Basis liefert.

Um Kreatin zu gewinnen, wird eine grössere Menge von entfettetem Fleisch zerhackt, dann mit Wasser unter Beihülfe einer guten Presse erschöpfend ausgezogen; die Flüssigkeit wird hernach durch Aufkochen von Eiweiss befreit, und nach dem Durchseihen mit Barytwasser versetzt; es entsteht dadurch ein reichlicher Niederschlag von phosphorsauren Erdsalzen, den man abfiltrirt, worauf das unter 100^0 eingedunstete Filtrat Kreatinkrystalle anschiessen lässt, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Liebig.

Das Kreatin $C^8H^9N^3O^4 + 2$ aq. ist ganz neutral und liesse sich seiner Zusammensetzung nach als ein mit NH^3 gepaarter Leimzucker (siehe S. 413) betrachten. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, ist beinahe geschmacklos und vermag selbst die schwächsten Säuren nicht zu sättigen. Seine wässerige Lösung schimmelt bei einer Spur von organischer Beimengung sehr leicht. Ganz reines Kreatin fällt Chlorzink nicht. Wenn Kreatin in einer starken Mineralsäure gelöst und dann in gelinder Wärme eingedunstet wird, so erhält man Krystalle, welche leicht in Alkohol löslich sind, während das Kreatin fast unlöslich darin ist. Der hiebei neuentstandene und mit der angewandten Säure verbundene basische Körper heisst:

Kreatinin: $C^8H^7N^3O^2$, und unterscheidet sich von dem neutralen wasserfreien Kreatin nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasser. Es wird aus seiner ClH-Verbindung durch Kochen mit Wasser und PbO-hydrat gewonnen; ist farblos, krystallinisch und selbst in kaltem Wasser leicht löslich (1 Theil löst sich in 11 Theilen Wasser). Seine Lösung reagirt alkalisch und schmeckt in concentrirtem Zustande kaustisch, wie Ammoniak; das Ammoniak wird dadurch aus seinen Salzen ausgetrieben. Durch Chlorzink wird seine Lösung gefällt; seine ClZn-verbindung krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen; durch Bleioxydhydrat oder Schwefelammonium lässt sich das Kreatinin aus dieser Verbindung gewinnen, wobei aber ein Theil von ihm wieder (durch Wasseraufnahme) in Kreatin

übergeht. Das Kreatin und das Kreatinin finden sich beide im Fleisch fertig gebildet, dagegen soll nach Heintz kein Kreatin im Harn auftreten, sondern dasselbe erst künstlich (aus Kreatinin) erzeugt werden. — Ueber den Ursprung dieser beiden Körper im Fleisch lässt sich nichts Bestimmtes sagen, doch ist es mehr als wahrscheinlich, dass sie Produkte des Stoffwechsels in den Muskeln selbst sind; Liebig und Gregory haben sie bei fast allen Klassen der höheren Thiere und der Fische, ich habe sie beim Menschen und den Reptilien nachgewiesen. Sie gehören zu den N-reichsten organischen Stoffen, indem das Kreatin 32, das Kreatinin 37% N enthält. Liebig hat sie in keiner andern thierischen Flüssigkeit oder Gewebssubstanz als im Fleisch und Harn auffinden können.

b. Sarkosin $C^6H^7NO^4$ wird aus Kreatin durch längeres Sieden mit Aetzbaryt erhalten; daneben setzt sich kohlensaurer Baryt ab, und es wird reichlich NH^3 entwickelt. Die Sarkosinkrystalle sind farblos, äusserst löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether; sie verflüchtigen sich ohne Rückstand. Zieht man von der Formel des wasserhaltigen Kreatins $C^8H^{11}N^3O^6$.

1 At. Sarkosin $C^6H^7\,N\,O^4$ ab

so bleibt Harnstoff: $C^2H^4\,N^2O^2$.

Die CO^2 und das NH^3, welche sich bei der Bildung des Sarkosins aus Kreatin entwickeln, stammen von dem sich zersetzenden Harnstoff her, ja Liebig fand vor der völligen Zersetzung des Kreatins durch den Baryt wirklich Harnstoff in der Lösung. Sarkosin ist mit Lactamid und dem von Dumas entdeckten Urethan procentisch gleich zusammengesetzt, aber schon durch seine Unlöslichkeit in Aether und Alkohol von diesen beiden Stoffen hinlänglich unterschieden. — Es ist übrigens eine nur schwache Basis. — Liebig.

c. Glykokoll [1]), Leimsüss, Leimzucker $C^4H^4NO^3 + HO$.

Diese interessante Substanz wurde von Braconnot zuerst aus Hausenblase mit Schwefelsäure, später von Mulder aus Leim durch Alkali neben Leucin erhalten, und von ihm und Boussingault näher erforscht. In den letzten Jahren aber hat dieselbe eine besondere Bedeutung dadurch erlangt, dass sie von Dessaigne als Paarling in der Harnbenzoësäure und von Strecker als eben solcher in der schwefelfreien, aber N-haltigen Säure der Galle nachgewiesen wurde.

Man bereitet es am leichtesten durch Kochen von 3—4 Unzen Hippursäure (siehe S. 349) mit ihrem vierfachen Gewicht concentrirter Salzsäure. Nach längerer Zeit scheidet sich Benzoësäure ab, während das Leimsüss in der Lösung bleibt. Man trennt es aus seiner salzsauren Verbindung durch Ammoniak und fällt es durch absoluten Alkohol.

Es krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden, luftbeständigen, geruchlosen Krystallen, ist ohne Reaction auf Pflanzenpapier, löst sich in 4 Theilen Wasser, gar nicht in Aether und absolutem Alkohol. Durch Kochen mit concentrirter Lauge wird es einen Augenblick prächtig feuerroth. Mit Säuren bildet es Salze, die aber immer sauer reagiren; in einzelnen Fällen kann es sich wie NH^3 auch mit wasserfreien O-Säuren vereinigen. Ausserdem geht es als Paarling in Salze ein, z. B. mit Chlorkalium; ja selbst mit Basen liefert es Verbin-

[1]) Von *γλυκυς*, süss, und *colla*, Leim.

dungen. — Ueber seine Constitution hat man eine Reihe von Ansichten aufgestellt, indem man bald Bernsteinsäure, Fumarsäure neben Amid oder Ammoniak, bald Harnstoff und Traubenzucker darin annahm; Thatsächliches ist nicht darüber ermittelt. Gerhardt betrachtet es als Essigsäure, worin 1 At. H durch 1 At. Amidogen vertreten ist: $C^4H^4O^4 = \bar{A}$-Hydrat. $\begin{matrix}C^4H^3O^4\\NH^2\end{matrix}$ = Glykokoll. Von dem Acetamid unterscheidet es sich durch ein Plus von 2 O. Durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure zerfällt es in Blausäure, Kohlensäure und Wasser.

Es ist im freien Zustande bis jetzt im Thierkörper nicht nachgewiesen worden; da aber Hippursäure auch beim Menschen normal im Harn vorkommt, und da Benzoësäure innerlich genommen in jene Säure übergeht, da es ferner immer in der Galle in gepaarter Verbindung sich vorfindet, so muss es im Thierkörper erzeugt werden, und als seine wahrscheinlichste Quelle sind wohl die leimgebenden Gewebe anzusehen. Nach Horsford geht es nicht in den Harn über, vermehrt aber dessen Gehalt an Harnsäure und Harnstoff.

d. Guanin $C^{10}H^5N^5O^2$.

Unger, der diesen Körper zuerst (aus dem Guano) darstellte, verwechselte ihn anfänglich mit dem sogenannten Xanthoxyd (siehe später); aber das Guanin unterscheidet sich davon sowohl durch seine Zusammensetzung, als seine Löslichkeit in Salzsäure und Oxalsäure. Ausser dem Guano wurde es seither auch in dem Harn der Spinnen, des Flusskrebses und von Anodonta aufgefunden (Gorup), ja nach Strahl und Lieberkühn scheint es auch im menschlichen Harn vorzukommen, obgleich auch sie es mit Xanthicoxid verwechseln.

Man bereitet es aus dem Guano, indem man diesen mit dünner Kalkmilch so lange digerirt, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr braun, sondern schwach grüngelb erscheint; das Filtrat wird mit Salzsäure gesättigt, worauf nach einigen Stunden alles Guanin sammt der Harnsäure sich abscheidet. In siedender Salzsäure löst sich dann bloss das Guanin, und kann aus seiner salzsauren Verbindung durch Ammoniak rein gewonnen werden.

Es ist weiss, krystallinisch, ohne Reaction, und lässt sich bis 220° erhitzen, ohne an Gewicht zu verlieren. Es verbindet sich gerade wie das Glykokoll mit Säuren, Salzen und auch mit Basen, und steht auf der Grenzscheide zwischen den organischen Basen und den indifferenten Körpern. Mit Salpetersäure abgedampft hinterlässt es einen gelben Fleck. (Daher die obengenannten Verwechslungen).

Der Guano besteht aus Vogelexcrementen, meist mit Erdtheilchen und Flugsand vermengt, und findet sich an gewissen äusserst trockenen Stellen der Westküsten von Amerika und Afrika, in oft sehr mächtigen Ablagerungen, zu deren Bildung sicher eine grosse Zahl von Jahrhunderten nöthig war. Schon seit langer Zeit stand er bei den Peruanern als ausgezeichnetes Düngungsmittel in hohem Rufe, und es waren die schwersten Strafen auf die Störung der Seevögel, die zu diesen Bildungen die Veranlassung geben, gesetzt; aber erst seit etwa 45 Jahren ist er in Europa bekannt, wohin zuerst durch Humboldt Proben davon kamen. Er hat eine höchst complicirte Zusammensetzung, die namentlich auch nach seinen Fundorten und durch absichtliche oder zufällige Beimischungen äusserst variirt. Harnsäure, Guanin, Ammoniaksalze,

Alkalien und Phosphorsäure sind die wichtigsten seiner für die Düngung anzuschlagenden Bestandtheile. Die Stickstoffbestimmung gibt immer noch den kürzesten und einfachsten Anhaltspunkt zur ungefähren Werthbestimmung der Guanosorten; der N-gehalt schwankt in den guten Sorten zwischen 5 und 14%. —

Auch an der Nordwestküste von England und Schottland hat man dem Guano ähnliche Ablagerungen entdeckt, die hier von wilden Tauben abstammen, während die Guanolager südlicher Länder hauptsächlich aus den Excrementen von Pinguin und anderen Seevögeln gebildet sind, denen sich zuweilen auch zersetzte Thiere, z. B. Robben, beigemengt finden. Leider ist der Preis des Guano zu hoch, und die Gefahr seiner Verfälschung zu gross, als dass er in Binnenländern, wie bei uns, in solcher Ausdehnung und mit solchem Vortheil angewendet werden könnte, wie gemäss seiner ausgezeichneten düngenden Kräfte unter anderen Verhältnissen es erwartet werden dürfte.

e. Harnstoff, Urea $C^2H^4N^2O^2$ (Ur).

Dieser wichtigste Bestandtheil des Säugthierharns kommt zuweilen auch im Nierensekrete niederer Thiere vor, doch lange nicht in der Verbreitung, wie die Harnsäure. Ausserdem findet er sich im Blute der Säugethiere, im *humor vitreus* des Auges (unter dessen festen Bestandtheilen er merkwürdigerweise 30% beträgt! Millon), im Fruchtwasser, in manchen kranken Ergüssen etc. — Künstlich erzeugt er sich bei mannigfachen Umsetzungsweisen der Harnsäure und der aus ihr zunächst abgeleiteten Körper; ferner durch Zersetzung complicirter stickstoffhaltiger Materien, z. B. bei der Bildung des Sarkosins (siehe S. 413); dann und hauptsächlich durch eine isomere Umwandlung des cyansauren Ammoniaks (Wöhler), endlich aus knallsaurem Kupferoxydammoniak durch SH (wo nebenbei noch Schwefelcyan auftritt) Gladstone, und aus Oxamid durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd (Williamson).

Die Darstellung des Harnstoffs aus menschlichem Harn wurde bis zu einer gewissen Periode schon S. 345 bei der Harnanalyse besprochen; man erhält auf die dort angegebene Weise kleesauren Harnstoff, welchen man durch Wasser und C̈CaO oder C̈BaO zersetzt. Aus der filtrirten und eingedunsteten Masse zieht man mit Alkohol den Ur aus, und filtrirt noch durch Blutkohle.

Viel ergiebiger ist aber seine künstliche Bildung. Zu dem Behufe schmilzt man 8 Th. wohlgetrockneten Blutlaugensalzes (siehe Cyanverbindungen) und 3 Theile kohlensauren Kalis zusammen, nimmt dann den Tiegel vom Feuer, lässt etwas erkalten, und trägt in die noch flüssige Masse allmählig 15 Theile Mennige ein (Liebig). Das Bleisuperoxyd oxydirt hiebei das anfänglich entstandene Cyankalium zu cyansaurem Kali ($C^2NO + KO$). Die nach dem Zusatz nochmals geschmolzene Masse wird so lange mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das letzte Auslaugwasser auf Säurezusatz nicht mehr merklich Cyansäure entwickelt. In den letzten Portionen der Auszüge löst man dann 8 Th. schwefelsauren Ammoniumoxyds, mischt sie mit der Lösung des cyansauren Kalis, dampft im Wasserbade ein und trennt durch mehrmaliges Erkaltenlassen die Krystalle des schwefelsauren Kalis von der Harnstofflösung. Diese dampft man ab und zieht zuletzt mit Weingeist aus. Ist etwas Blutlaugensalz beigemischt, so entfernt man dasselbe durch Zusatz von oxydhaltigem Eisenvitriol. Man gewinnt so aus 8 Theilen wasserfreien Blutlaugensalzes 4—5 Theile reinen Harnstoffs.

Die Theorie dieser Darstellungsweise ist folgende: Durch Schmelzen des Blutlaugensalzes (das aus Fe, Cy und K besteht) mit C̈KO entsteht Cyankalium und cyansaures Kali, durch die Mennige wird das CyK zu CyO KO oxydirt; dieses löst sich in kaltem Wasser und setzt sich mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt um in: schwefel-

saures Kali und in cyansaures Ammoniak. Das erstere (unorganische) Salz ist schwerer löslich, und scheidet sich beim Eindampfen zuerst ab; das cyansaure Ammoniak aber ($C^2NO + NH^4O$) wird beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung geradezu in Harnstoff metamorphosirt.

Der Harnstoff krystallisirt in langen farblosen Säulen, ist geruchlos, schmeckt dem Salpeter ähnlich kühlend, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether. Er ist völlig neutral, verbindet sich aber mit O-Säuren zu salzartigen Körpern, in welchen wie in allen ächten Salzen der organischen Basen, immer 1 At. HO vorhanden ist. Der kleesaure und der salpetersaure Ur sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit, besonders in Alkohol, diejenigen Verbindungen, die häufig zur quantitativen Bestimmung des Ur benützt werden. Der salpetersaure Harnstoff enthält 52,63; der oxalsaure 62,56% reinen Harnstoffs. — Auch mit Salzen geht der Harnstoff, wie manche andere Alkaloide, Verbindungen ein (Werther); übrigens steht auch er auf der Grenze zwischen den organischen Basen und den indifferenten complicirten Stoffen.

Erhitzt man gepulverten Harnstoff mit Bittermandelöl, so löst er sich, ehe die Mischung den Siedpunkt des Wassers erreicht hat, in bedeutender Menge auf. Nach einigen Augenblicken wird die ganze Masse fest und liefert eine Verbindung, welche durch Ausziehen mit Aether und Wasser beziehungsweise vom überschüssigen Bittermandelöl oder Harnstoff gereinigt wird. Laurent und Gerhardt nennen dieselbe Benzoylureïd. Dieselbe stellt ein weisses, nicht krystallinisches Pulver dar, ist ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser und Aether, dagegen löslich in Alkohol, aus welchem sie sich beim Eindampfen in amorphen Krusten absetzt. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Kochen damit zerfällt sie leicht in Bittermandelöl und Harnstoff. Das Benzoylureïd besteht aus $C^{50}H^{28}N^8O^8$, und entsteht nach folgender Gleichung:

$$3\,(C^{14}H^6O^2) + 4\,(C^2H^4N^2O^2) = C^{50}H^{28}N^8O^8 + 6HO.$$

Kalilauge zersetzt das Benzoylureïd bei längerem Kochen; es destillirt dabei Bittermandelöl und Ammoniak, während im Rückstand benzoësaures Kali bleibt.

Dumas betrachtet den Harnstoff als eine Art von Carbamid ($2\,CO + 2\,NH^2$), Berzelius dagegen als eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit dem hypothetischen Urênoxyd (C^2HNO^2), auf welches wir bei der Cyansäure zurückkommen.

Zu seiner quantitativen Bestimmung sind ausser der vorhin erwähnten Methode (mit Kleesäure oder Salpetersäure) von Ragsky, Heintz, Bunsen und Millon interessante Verfahrungsweisen vorgeschlagen worden. Millon erwärmt die harnstoffhaltige Flüssigkeit mit einer Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul in Salpetersäure, wodurch der Ur in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt; die Ċ fängt er in einem gewogenen Kaliapparat auf; sie gibt mit 1,371 multiplicirt die Menge des Harnstoffs. Bunsen empfahl die Ur-haltige Flüssigkeit mit einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung in starke Glasröhren einzuschmelzen und etwa 3 Stunden lang bei 230° im Oelbade zu erhitzen; aus der Menge des so gewonnenen kohlensauren Baryts lässt sich wieder die Menge des Ur berechnen. Die Resultate sind bei Bunsen's Methode wohl am genauesten. Auch die Zersetzung des Ur mit Vitriolöl in der Wärme gibt gute Resultate.

Ueberall in diesen Fällen wird der Ur in CO^2 und Ammoniak zerlegt; dieses geschieht auch sehr häufig durch eine Art sogenannter freiwilliger Entmischung, nämlich bei längerem Stehen des Harns im Contakte mit Blasen-

schleim, und es ist hierin die Ursache des ammoniakalischen Geruchs und der Reaktion des faulenden Harns zu suchen.[1]) Durch trockene Destillation liefert der Ur: die Cyanursäure (siehe später) und zuweilen auch einen krystallinischen neutralen Stoff, der Biuret genannt wurde.

Das Biuret (so genannt, weil darin 2 At. des hypothet.Urenoxyds mit NH^3 verbunden sich denken lassen, während der Ur nach Berzelius 1 At. Urenoxyd auf 1 Ammoniak enthält) besteht aus $C^4H^5N^3O^4 + 2$ aq., ist weiss, krystallinisch und leicht löslich in Wasser. Es verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen und zeigt überhaupt nur eine bezeichnende Reaktion. Wird es nämlich mit Kupferoxydlösung und überschüssigem Kali versetzt, so liefert es eine rothe Farbe, und beim Abdampfen zur Trockene entstehen kleine rothe Krystalle. Das Biuret entsteht aus Ur durch Austreten von Ammoniak:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,\text{Ur} = C^4H^8N^4O^4 \\ \quad - H^3N \end{array}\right\} = C^4H^5N^3O^4. \text{ Wiedemann.}$$

Liebig und Wöhler haben noch ein weiteres Zersetzungsprodukt des Harnstoffs beschrieben, das aus $C^6N^4H^4O^4$ besteht und den Namen Melanurensäure erhalten hat (vgl. das Ammelid.)

Der Harnstoff findet sich nie im Pflanzenreich, dagegen in grösster Menge im Harne fleischfressender Thiere, worin er oft 11—12% beträgt; viel weniger kommt bei Pflanzenfressern vor; im Harn des Menschen ist seine Menge etwa eine mittlere, und schwankt zwischen 0,5 und 5% je nach Nahrung, Lebensart, Befinden, Concentration des Harns. In 24 Stunden werden bei gemischter Kost von einem Erwachsenen etwa 30 Gramm Ur durch den Harn abgeschieden. Uebrigens wird selbst bei lange fastenden und verhungernden Thieren Ur ausgeleert, so dass er also jedenfalls nicht allein und direkt von den Nahrungsmitteln abgeleitet werden darf. Wie er aus Blut- oder Gewebsbestandtheilen entstehe, darüber haben wir gerade wie rücksichtlich der Erzeugung der Harnsäure nicht die mindeste positive Kenntniss. — Seine Aufsuchung in thierischer Flüssigkeit geschieht auf dieselbe Weise, wie es bei seiner Bestimmung im Harne Statt findet (siehe S. 344). — Innerlich dargereicht soll er die Harnsekretion befördern; jedenfalls ist er so wenig wie die Harnsäure giftig, sondern beide können in Lösungen ohne Schaden selbst in die Venen eingespritzt werden. Die Natur scheint gerade desshalb den N und C aus den Nieren in diesen zwei milden, für die Schleimhäute nicht reizenden Formen auszuleeren, um die schädliche Wirkung z. B. von Ammoniak oder kohlensaurem NH^4O u. A. zu vermeiden. — Auf die gepaarten Harnstoffe kommen wir bei den Cyansäureäthern zu sprechen. Ueber den Anilinharnstoff siehe das Anilin.

f. Leucin, Aposepedin, Käseoxyd $C^{12}H^{13}NO^4$.

Entsteht bei der Fäulniss des Käses (Käsestoffs) und des Klebers, dann bei der Zersetzung von Proteinstoffen oder Leim mit Säuren oder Alkalien. In den Flüssigkeiten der Kalbsleber hat man es natürlich gebildet aufgefunden.

---

[1]) Nach Einigen wird im letzten Stadium der Brightischen Nierendegeneration der im Blute angehäufte Harnstoff durch ein eigenthümliches Ferment zuweilen ebenfalls zu kohlensaurem Ammoniak, und dieses soll die hierbei vorkommenden Gehirnsymptome hervorrufen.

Am besten bereitet man es durch Eintragen von getrocknetem und gepulvertem Albumin in schmelzendes Kalihydrat; es erfolgt dabei starkes Aufschäumen durch NH^3 und H-Entwicklung. So wie die braune Farbe in die gelbe übergeht, wird die Operation unterbrochen, indem man Wasser zugiesst, dann mit Essigsäure sättigt, filtrirt und erkalten lässt. Zuletzt dampft man zur Krystallisation ab, lässt 24 Stunden stehen und zieht mit starkem Weingeist aus; der ungelöste krystallinische Rückstand ist Leucin; in der alkoholischen Lösung findet sich neben etwas Leucin ein kürzlich erst entdeckter Stoff, das Tyrosin. Bopp.

Das Leucin ist weiss, krystallisirt in Blättchen, und lässt sich sublimiren. In Wasser, in Salzsäure und in Kali löst es sich leicht, dagegen sehr wenig in Alkohol. Durch Säuren, Alkali und durch Fäulniss kann es aus den Proteinkörpern entstehen (in welchen es vielleicht als Paarling mit N-freien Materien vorhanden ist); durch weitergehende Wirkung jener Agentien (besonders der beiden letzteren), so wie durch faulendes Fibrin wird es zersetzt, indem es in Baldriansäure und Ammoniak zerfällt. Mit NO^5 gibt es eine krystallisirbare Säure, deren Salze wie die salpetersauren Salze krystallisiren und beim Erhitzen explodiren. Es enthält die Elemente von cyansaurem Amyläther plus Wasser (Liebig). Jedenfalls ist es kaum noch als Basis anzusehen; wir führen es nur seines Zusammenhangs mit Leimzucker, Harnstoff etc. wegen hier an. Durch Destillation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Kohlensäure und Valeronitril:

$C^{12}H^{13}NO^4$ Leucin
$+ 4\ O$

$C^{12}H^{13}NO^8 = C^{10}NH^9$ Valeronitril $+ 2\ CO^2 + 4\ HO$ (Liebig).

Wird das Leucin mit Bleisuperoxyd behandelt, so erhält man nur Spuren von Valeronitril, dagegen als Hauptprodukt Butyraldehyd, welches mit Ammoniak ganz in der Art der Aldehyde eine schön krystallisirende Verbindung eingeht. —

NO^3 erzeugt aus Leucin unter N-Entwicklung die Leucinsäure $C^{12}H^{11}O^5 + HO$; sie ist nicht krystallisirbar, ölig, in Alkohol und Aether leicht löslich und gibt mit Basen krystallisirbare Salze. Cahours und Strecker betrachten das Leucin als das Amid dieser Säure: $(C^{12}H^{11}O^5 + NH^4O) - 2HO = C^{12}H^{13}NO^4$.

Das Tyrosin $C^{18}H^{11}NO^6$

wird, wie beim Leucin gezeigt wurde, auf ganz ähnliche Weise wie dieses, ja meist neben diesem bei Zersetzung von Proteinstoffen erzeugt. Seine Bildung erfolgt gewöhnlich etwas später als die des Leucins. Es unterscheidet sich von diesem, mit dem es früher zusammengeworfen wurde, dadurch, dass es nicht sublimirbar, in Wasser schwer löslich ist und in glänzenden Nadeln krystallisirt. In Alkalien und Säuren löst es sich; aber es scheint mit beiden keine bestimmte Verbindungen einzugehen. Liebig, Bopp. Es ist wahrscheinlich, dass auch aus der Cochenille Tyrosin erhalten werden kann (de la Rue). Durch Destillation mit Oxydationsmitteln liefert es keine flüchtigen N-haltigen Produkte. Wird das Tyrosin mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so gewinnt man daraus das krystallinische, in kaltem Wasser schwer lösliche und bitterschmeckende Nitrotyrosin an NO^5 gebunden. Es besteht aus

$C^{18}H^{10}NO^6 + NO^5HO$
NO^4

und ist ein Beispiel einer Materie, welche den N in dreierlei Formen (Funktionen) enthält.

g. Alanin $C^6H^7NO^4$.

Diese Materie erzeugt sich als ClH-Verbindung neben $ClNH^4$, wenn man 2 Th. Acetaldehydammoniak und 1 Th. wasserfreie Blausäure mit Wasser und ClH erhitzt; die filtrirte Flüssigkeit wird durch Kochen mit Bleioxydhydrat von ClH befreit, und gibt nachdem sie durch SH von Pb gereinigt worden, beim Abdampfen Krystalle von Alanin. Theorie: $(C^4H^3O + HO) + C^2NH + 2\,HO =$ Alanin.

Das Alanin krystallisirt in farblosen schiefen Säulen, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Aether nicht löslich. Seine Lösung schmeckt süss, ist neutral, und gibt mit den gewöhnlichen Reagentien keinen Niederschlag. Bei 200⁰ sublimirt es. Es ist dem Sarkosin isomer (s. S. 413), aber dieses verflüchtigt sich schon bei 100⁰. Strecker.

Es verbindet sich mit Säuren, ohne diese abzustumpfen; seine Salze sind meist leicht löslich. Auch mit Basen geht es Verbindungen ein, indem 1 At. Basis an die Stelle von 1 At. HO in dem Alanin tritt; die Verbindungen mit CuO und AgO sind krystallinisch. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften schliesst es sich an Glykokoll und Leucin an, ist aber als Zersetzungs-Produkt thierischer Substanzen noch nicht nachgewiesen. — Durch NO^3 zerfällt es in der Weise der Amide in Milchsäure, N und HO:

$$C^6H^7NO^4 + NO^3 = C^6H^6O^6 + 2\,N + HO.$$

h. Xanthoxyd, Xanthicoxyd, Harnoxyd $C^5H^2N^2O^2$.

(Syn. auch Xanthin, aber hier Verwechslung mit einem Krapppigment möglich.)

Diese Materie ist bis jetzt nur als Seltenheit in einzelnen Harnsteinen entdeckt worden; sie ist im reinen Zustande blassgelblich, wird durch Reiben wachsglänzend, ist geschmack- und geruchlos, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Salzsäure (Unterschied von Guanin). Durch kaustisches Alkali wird das Xanthoxyd gelöst, ebenso durch Salpetersäure; beim Abdampfen mit dieser Säure liefert es einen gelben Fleck (daher sein Name). Unterchlorigsaures Natron erzeugt in seiner alkalischen Lösung ein Farbenspiel von blau, braun und gelb. Das Xanthoxyd enthält 1 At. O weniger als die Harnsäure, daher man es auch Harnoxyd nannte; doch ist keine sonstige Beziehung zwischen beiden Körpern irgend nachgewiesen. Auch das Xanthoxyd kann kaum zu den Basen gestellt werden; es ist aber über dasselbe überhaupt noch mancher Punkt aufzuklären. [1])

i. Hypoxanthin $C^5H^2N^2O$

heisst ein unlängst erst aus der Milz des Menschen und Ochsen, sowie aus dem Herzmuskel in reichlicher Menge dargestellter Stoff, der sich von Xanthin (Xanthicoxyd) nur durch ein Minus von 1 At. O unterscheidet.

Man gewinnt es aus der zerhackten Milz durch Auslaugen mit Wasser, Aufkochen

---

[1]) Die aus Xanthoxyd bestehenden Harnsteine sind hart, braun, glatt, von blättrigem Gefüge, auf der Oberfläche zum Theil auch weisslich. Durch Reiben erhalten sie Wachsglanz. Man gewinnt daraus das Xanthoxyd, indem man den gepulverten Stein in Kali löst, das Filtrat mit Kohlensäure fällt und den weissen pulvrigen Niederschlag auswäscht und trocknet, wo es harte gelbliche Stücke darstellt. Wöhler und Liebig.

des letzeren, Versetzen des Filtrats mit Barytwasser, wo sich beim Abdampfen PO^5BaO, $\overline{Ur}$ und der neue Körper ausscheiden. Die Trennung von der $\overline{Ur}$ geschieht, indem man beide Substanzen in Kali löst, und mit $ClNH^4$ die $\overline{Ur}$ (als gallertiges $\overline{Ur}\,NH^4O$) ausfällt und filtrirt. Das Filtrat setzt beim Verdunsten Krystalle ab, die noch einmal demselben Process unterworfen und dann durch CO^2 aus der kalischen Lösung gefällt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Scherer.

Das reine Hypoxanthin bildet weisse, weiche Krystalle (die von Xanthoxyd sind hart). die durch Reiben keinen Wachsglanz annehmen und sich in NO^5 mit Gasentwicklung lösen; beim Eindampfen dieser Lösung bleibt ein gelber Rückstand, der durch Kali prächtig feuerroth wird (wie beim Guanin und Xanthoxyd). In kaltem Wasser ist das Hypoxanthin sehr schwer, in heissem ziemlich löslich.

C. Schwefelhaltige organische Basen.

Sie sind bis jetzt fast alle Kunstprodukte und entstehen aus verschiedenen S-freien organischen Körpern unter Einfluss von SH und SNH^4; oder aber aus schon S-haltigen Materien durch verschiedene Agentien, besonders bei Gegenwart von Ammoniak. Die wenigen analogen Materien, die von der Natur gebildet werden, sind Erzeugnisse des Thierreichs.

1. Thiosinnammin (von *θεῖον*, Schwefel, *Sinapis*, Senf, und Ammoniak) $C^8H^8N^2S^2$ (Will)

wird durch Zusammenbringen des ätherischen Senföls mit Ammoniak als eine krystallinische Masse erhalten, die rein bitter schmeckt und bei 70⁰ schmilzt. Seine Salze sind noch nicht krystallisirt erhalten worden. Es lässt sich geradezu als mit NH^3 gepaartes Schwefelcyanallyl (siehe Seite 270) betrachten, und Berzelius, der das Schwefelcyan Rhodan heisst, nennt diese Basis Rhodallin. Durch Behandlung mit Bleioxydhydrat entsteht daraus das früher geschilderte, ternäre Sinnamin neben Schwefelmetall. Durch Digestion mit Barytwasser gibt das Rhodallin das S. 408 beschriebene Sinapolin, das keinen S, aber O enthält, und ebenfalls eine Basis ist. Anilin gibt mit Senföl eine dem Thiosinnamin analoge Verbindung.

2. Thialdin ($C^{12}H^{13}NS^4$) und seine Analoga.
(Von *θεῖον*, Schwefel, und Aldehyd)

entsteht aus Acetaldehydammoniak durch SH nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\,(C^4H^3O + NH^4O)}_{3\ (\text{Aldehydammoniak})} + 6\,SH = \underbrace{C^{12}H^{13}NS^4}_{\text{Thialdin.}} + 6\,HO + 2\,NH^4S.$$

und erscheint in gypsähnlichen Krystallen von aromatischem Geruch; es schmilzt bei 43⁰, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt nicht alkalisch, gibt aber mit Säuren krystallisirbare Salze (Liebig und Wöhler). Vielleicht ist es die Ammoniakverbindung des Knoblauchöls (Hofmann). Das Thialdin hat genau die Zusammensetzung des Leucins, wenn man den O in letzterem durch S ersetzt. Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert das Thialdin Chinolin. Beim Erwärmen mit NO^5AgO erzeugt sich aus Thialdin: SAg, Aldehydgas und Ammoniak. — Auch ein Selenaldin existirt, in welchem statt des Schwefels Selen vorkommt; es zersetzt sich sehr rasch. Schwefelkohlenstoff gibt

mit Aldehydammoniak ebenfalls eine O-freie und S-haltige Basis, Carbothialdin $C^5H^5NS^2$; sie ist in Wasser unlöslich, und kann aus kochendem Alkohol krystallisirt gewonnen werden.

Thiocaprinaldin, ist eine dem Thialdin ganz entsprechende schwefelhaltige Materie, die aus dem Caprinaldehydammoniak gerade so gebildet wird wie Thialdin aus Acetaldehydammoniak. Es bildet glänzende Krystalle, welche mit Kali erhitzt Ammoniak und Rautenöl (Caprinaldehyd) entwickeln. Vielleicht dass auf diese Art aus jedem Aldehydammoniak eine neue, S-haltige Basis erzeugt werden kann.

3. Cystin, Blasenoxyd, Cysticoxyd $C^6H^6N^2O^4S^2$

wurde jetzt schon in einer ziemlichen Anzahl von Fällen in Harnsteinen aufgefunden, zuweilen auch schon als grünlich-gelbes Sediment, wobei der Harn meist einen Geruch nach faulem Kohl zeigt (Golding Bird. Prout); in einzelnen Fällen hat man es im Harne gelöst angetroffen und daraus durch Essigsäure ausfällen können. Es krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Von Mineralsäuren wird es gelöst, von den Pflanzensäuren aus der Lösung ausgefällt. Mit Salpetersäure abgedampft, hinterlässt es einen braunschwarzen Rückstand. In Alkalien löst es sich leicht auf. Sowohl mit ihnen als mit Säuren geht es krystallisirbare Verbindungen ein. Auf glühenden Kohlen verbreitet es einen Knoblauchgeruch und verbrennt mit bläulicher Flamme in Folge seines hohen Schwefelgehalts (nämlich 25,5%), durch welchen es sich auffallend einer Substanz nähert, die in der Galle als gepaarte Verbindung auftritt (Taurin). Ueber die Bildung und Bedeutung des Cystins hat man nur die unsichersten Hypothesen.

4. Taurin[1]) (Gallenasparagin) $C^4H^7NO^6S^2$.

Entsteht bei der Zersetzung der Galle durch Gährung oder durch Kochen mit Säuren, und schliesst dann den gesammten Schwefelgehalt der Galle ein. Es ist in letzterer in einer gepaarten Verbindung mit einer ternären Säure vorfindlich (siehe die Galle). Sein sehr bedeutender S-Gehalt (25,7%) wurde bis vor wenigen Jahren übersehen und geradezu als O berechnet, bis Redtenbacher diesen Irrthum aufdeckte.

Man bereitet es am besten durch Kochen der vom Schleim befreiten Ochsengalle mit starker Salzsäure, wobei sich eine braune harzige Masse (Choloidinsäure) abscheidet; durch Eindampfen der sauren Flüssigkeit werden Taurinkrystalle neben Kochsalz gewonnen, welche man mechanisch trennt, und durch Umkrystallisiren reinigt.

Das Taurin krystallisirt in grossen, farblosen und durchsichtigen vierseitigen Säulen, die zwischen den Zähnen krachen, geruchlos sind und etwas kühlend schmecken. Es löst sich in 16 Theilen kalten Wassers, sehr wenig in Alkohol. Merkwürdig ist seine Beständigkeit, indem es selbst durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure nicht zerstört wird. Am wichtigsten für die Beurtheilung seiner Constitution ist sein Verhalten zu Kalihydrat; wird es nämlich in Kalilauge gelöst und vorsichtig zur Trockene abgedampft, so entwickelt sich anfangs reines NH^3, indem aller N unter dieser Form entweicht; hört man mit dem

---

[1]) Von *Taurus*, Ochse, weil es zuerst aus Ochsengalle bereitet wurde.

Erwärmen auf, so wie die Ammoniakentwicklung beendigt ist, so hat das Kali sich nicht geschwärzt, und enthält jetzt schweflige Säure und Essigsäure. $\bar{A}$, SO^2 und NH^3 sind also die alleinigen Zersetzungsprodukte bei dieser Reaktion.

Redtenbacher betrachtet aus diesem Grunde das Taurin als saures schwefligsaures Aldehydammoniak. $C^4H^3O + NH^4O + 2\ SO^2$. Das Ammoniak wird daraus durch KO ausgetrieben und das Aldehyd durch des letzteren Einwirkung in $\bar{A}$ verwandelt. In der That ist es R. gelungen, durch Einleiten von SO^2 in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak einen krystallinischen Körper hervorzubringen, der dem Taurin isomer ist und sich zu demselben etwa so verhält wie das cyansaure Ammoniak zum Harnstoff. Obgleich das Taurin an sich einer der unveränderlichsten Stoffe in der organischen Chemie ist, so zersetzt es sich doch im Verlauf der Gallengährung, unter deren ersten Produkten es auftritt, allmählig selbst wieder in einfachere Produkte, nämlich in kohlensaures Ammoniak, schweflige Säure und $\bar{A}$; letztere Säure ist gewöhnlich schwer oder nicht mehr unter den Fäulnissprodukten des Taurins anzutreffen, weil essigsaures Alkali durch Verwesung sehr leicht in kohlensaures Salz sich umwandelt. Das schwefligsaure Alkali, welches bei der Gährung des Taurins entsteht (bei Gegenwart von Blasenschleim und Alkali) wird allmählig zu schwefelsaurem Salz, daher man in der gefaulten Galle SO^3NaO findet, welches in frischer Galle ganz fehlt (Buchner).

Auch ein schwefligsaures Oenanthylaldehydammoniak und ein schwefligsaures Caprinaldehydammoniak sind dargestellt; sie werden aus den entsprechenden Aldehyden ganz ebenso erhalten, wie das schwefligsaure Acetaldehydammoniak. Wir haben ihre Formeln Seite 202 angegeben, aber in einer etwas andern, leicht in die vorliegende übersetzbaren, Anschauungsweise. —

Strecker hat aus der Schweinsgalle eine S-haltige Basis erhalten, deren S-Gehalt durch Bleioxyd nicht angezeigt wird; sie ist noch nicht näher untersucht worden.

XVIII. Familie: indifferente krystallisirbare N-haltige Körper.

Wir betrachten unter dieser Aufschrift eine Anzahl sehr complicirter, N-haltiger, zuweilen auch noch schwefelhaltiger Substanzen, die weder als Basen noch als Säuren sich verhalten, und deren Constitution bis jetzt noch in keiner Weise sicher ermittelt ist. Ihre grosse Zusammengesetztheit, so wie die Mannigfaltigkeit und die leichte Entstehungsweise ihrer Metamorphosen, Spaltungen und Zersetzungen macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie alle einfach oder vielleicht mehrfach gepaarte Verbindungen darstellen; doch herrscht namentlich noch darüber viele Unsicherheit, in welcher Form der N in ihnen enthalten ist. Sie sind theils Erzeugnisse des Pflanzen-, theils des Thierlebens, einige sind auch Kunstprodukte. Im reinen Zustande sind sie farblos, krystallinisch, geruchlos, in Wasser und Alkohol löslich, nicht flüchtig. Häufig sind sie gewissen eigenthümlichen Gährungsprocessen unterworfen. Manche des Zusammenhangs wegen bei den Alkaloiden aufgeführte Stoffe würden sich mit vollem Grunde auch dieser Familie einreihen lassen, so z. B. unter den quaternären Materien das Kreatin, Leucin,

Tyrosin, unter den N- und S-haltigen das Cystin, Taurin u. A. Ihre Verschiedenheiten von Alkaloiden, Amiden und N-haltigen Säuren sind oft sehr schwierig scharf zu bezeichnen. Unter den Kunstprodukten wären z. B. das Alloxan und einige weniger bekannte Erzeugnisse aus der Harnsäure hierher zu stellen, sie wurden aber schon bei der Harnsäure angeführt. Dagegen bleiben uns hier noch zwei wichtige Naturerzeugnisse zu besprechen, nämlich das Amygdalin und der Gallenstoff.

1. Amygdalin $C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Es ist eine der Pflanzenfamilie der *Drupaceae* eigenthümliche Substanz, die bisher sonst noch nirgends in der Natur nachgewiesen und durch die Kunst noch nie gebildet worden ist. In reichlichster Quantität findet es sich in den bitteren (aber nicht in den süssen) Mandeln; ausserdem kommt es in den Kernen der Aprikosen, Pfirsiche und Kirschen vor, wahrscheinlich auch in gewissen Vegetationstheilen, z. B. den Blättern, einiger Drupaceenarten.

Man bereitet es aus den durch Auspressen ihres fetten Oels beraubten bitteren Mandeln, indem man dieselben (sogenannte Mandelkleie) mit starkem Alkohol auskocht, den weingeistigen Auszug filtrirt, erhitzt, wieder filtrirt, und dann den grössten Theil des Alkohols verdunstet. Der Rückstand lässt durch Zumischen von Aether, in welchem das Amygdalin unlöslich ist, dieses herausfallen und gesteht dadurch zu einer klein-krystallinischen Masse; dieselbe wird ausgepresst und mit Aether gewaschen.

Es krystallisirt in glänzend weissen Schüppchen, die kaum einen Geschmack besitzen, geruchlos sind und in Wasser sich leicht lösen. Beim innern Gebrauch wirkt es, für sich genommen, nicht giftig; es scheint zum Theil unzersetzt in Harn überzugehen, weil dieser darauf, bei Emulsinzusatz, nach Bittermandelöl riecht. Durch Contakt mit Emulsin (siehe Seite 108) und Wasser (also z. B. durch eine Emulsion von süssen Mandeln) zerfällt es in Bittermandelöl, Blausäure, Zucker und Ameisensäure. Es liefert so das beste Mittel, Blausäure von bestimmter Stärke, nebst Bittermandelöl, als Arzneimittel darzureichen. 17 Gran Amygdalin geben 1 Gran wasserfreie Blausäure (siehe diese). Auch bei vielen chemischen Zersetzungen gewöhnlicher Art geht der N des Amygdalins unter der Form von Blausäure oder NH^3 fort, während daneben Benzoylkörper und Zucker (oder dessen Zersetzungsprodukte) auftreten. Durch Kochen mit Barytwasser erzeugt man daraus die Amygdalinsäure $H^{40}H^{26}NO^{24} + HO$, deren Salze fast alle in Wasser löslich, aber nicht krystallisirbar sind. Diese Säure lässt sich als eine Verbindung von 1 At. Bittermandelöl mit 1 At. Blausäure und 2 At. Zucker betrachten. — Wahrscheinlich ist im Amygdalin ein Kohlenhydrat mit Blausäure und Bittermandelöl wirklich gepaart. Durch Kochen mit stärkeren Säuren zerfällt es in Mandelsäure und einen Humuskörper, während der ganze N-Gehalt als Ammoniaksalz ausgeschieden wird; der Huminkörper rührt von dem Kohlenhydrate her, die Mandelsäure haben wir schon früher (Seite 252) als gepaarte Säure kennen gelernt.

2. Der Gallenstoff, Bilin.

Die Galle ist das Absonderungsprodukt der Leber, das bei allen Thieren ziemlich analog zu sein scheint, die überhaupt unzweifelhaft eine solche Drüse

besitzen. Sie wird überall nahe unter dem als Magen anzusehenden Theil des Darmkanals in diesen ergossen und mischt sich auf diese Art zu dem ersten eigentlichen Verdauungsprodukte, dem Speisebrei. Trotz vieler gegentheiligen Behauptungen und scheinbar entgegengesetzten Versuchsergebnissen kann schon aus ihrem so allgemeinen Vorkommen in der Thierreihe, und ebenso aus der Stelle ihrer Ergiessung (in den wichtigsten Theil des Darms) erschlossen werden, dass die Galle nicht bloss einen reinen Auswurfsstoff darstelle, sondern noch gewisse Verrichtungen im Organismus zu erfüllen bestimmt sey. Worin aber diese Funktionen bestehen, ob die Galle dazu bestimmt sey, den bei der Magenverdauung gebildeten Speisebrei eigenthümlich zu verändern, oder gewisse Bestandtheile desselben assimilirbarer zu machen, oder deren faulige Zersetzung zu verhindern, oder in's Blut wieder aufgenommen zu werden und als Respirationsmittel hier zu verbrennen, — alle diese und noch viele andere Theorieen über ihre physiologische Bestimmung sind bis jetzt als unerwiesene Vermuthungen anzusehen.

In ähnlicher Weise sind die Meinungen über die chemische Natur der Galle, trotz der eifrigsten Bemühungen der ausgezeichnetsten Chemiker, noch nicht zu einer völligen Vereinigung gebracht worden. Die beiden Hauptansichten, welche darüber im jetzigen Augenblik einander entgegenstehen, sind die von Liebig und mehreren seiner Schüler, namentlich Strecker, auf der einen, und die von Berzelius und Mulder auf der andern Seite. Beide sollen hier kurz neben einander entwickelt werden; doch gewinnt die Strecker'sche Ansicht immer mehr die Oberhand.

Die Galle ist eine wässerige Flüssigkeit von verschiedener Concentration unter verschiedenen Umständen; zuweilen sehr arm an festen Bestandtheilen, hie und da, namentlich bei ihrem längeren Verweilen in der Gallenblase, sehr reich daran. Im Durchschnitt enthält sie etwa 90% Wasser. Die grösste Menge ihrer Bestandtheile ist vollständig darin aufgelöst, doch finden sich immer darin auch einige bloss aufgeschwemmte Theilchen, z. B. Schleim und Fragmente von Cylinderepithelium, öfters auch Cholesterin- und Margarinkryställchen und kleine (molekulare) Farbstoffgranulationen. Ihre Farbe ist gewöhnlich grün oder braungelb; ihr Geschmack sehr bitter und etwas süsslich, ihre Reaktion neutral oder sehr schwach alkalisch.

α) Ansicht von Berzelius und Mulder über den Gallenstoff:

Nach B. und M. ist der wichtigste Bestandtheil der Galle der Gallenstoff oder das Bilin; er ist nach ihnen ein einziger, extractähnlicher, sehr zusammengesetzter Körper, der fünf Elemente (C, H, O, N und S) enthält, süsslich bitter schmeckt, in Wasser und Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether ist. Diese Materie besitzt eine ausserordentliche Neigung, Veränderungen und Entmischungen zu untergehen, wozu namentlich der der Galle immer beigemengte Schleim den Anstoss gibt, so dass in der Gallenblase selbst schon ein Theil des Bilins sich zersetzt vorfindet. Die Kenntniss dieses Körpers und seiner Umsetzungen umfasst eigentlich (nach Berzelius und Mulder) die Kenntniss von der Galle. Ausser dem Bilin sind in der Galle noch dessen Zersetzungsprodukte (wohin vielleicht auch das Cholesterin gehört) und gewisse, sogenannte accessorische Bestandtheile vorhanden, wie Chlormetalle, schwefelsaure und

phosphorsaure Salze der Alkalien, Fette, ein grüner und ein brauner Farbstoff, Extractivstoffe u. A. Von dem Schleim, den die Galle immer enthält, rührt ihre fadenziehende Beschaffenheit her.

Die Zersetzungsprodukte des Bilins sind auf der einen Seite Ammoniak und Taurin, die allen N und S des Gallenstoffs einschliessen, auf der anderen Seite zwei harzartige ternäre Säuren, die Fellin- und Cholinsäure, sowie vier Substanzen, die aus den beiden genannten Säuren mit Leichtigkeit entstehen können, und sich nur im Wassergehalt von ihnen unterscheiden, nämlich Fellansäure, Cholansäure, Dyslysin und Cholsäure. Auch die Fellinsäure unterscheidet sich von der Cholinsäure nur durch verschiedenen Wassergehalt. Die Gallensäure, die wir in der Liebig'schen Ansicht von der Galle darin die Hauptrolle werden spielen sehen, besteht nach B. und M. bloss aus einer Verbindung von Bilin mit der Fellin- oder Cholinsäure, einer Paarung, die dann entsteht, wenn Bilin mit Säuren in der Wärme behandelt wird; sie ist natürlich wegen ihres Gehaltes an Bilin N- und S-haltig. Das letzte Zersetungsprodukt des Gallenstoffs bei seiner Erwärmung mit Säuren (z. B. ClH) ist neben Taurin und Ammoniak das Dyslysin (so genannt, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol).

Nimmt man die Zusammensetzung des Dyslysins zum Vergleichungspunkte der verschiedenen N-freien Zersetzungsprodukte des Bilins unter einander, so erhält man folgende Reihe (Mulder):

Dyslysin	$C^{50}H^{36}O^8$	
Cholinsäure . . .	dto.	$+ 2 HO$
Fellansäure . . .	dto.	$+ 3 HO$
Fellinsäure . . .	dto.	$+ 4 HO$
Cholsäure	dto.	$+ 5 HO$.

Diese Körper können also durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser in einander übergeführt werden, und es ist ebenso klar, wie sie alle aus Bilin entstehen können.

Das Bilin ist nämlich so zusammengesetzt, dass es geradezu in einen dieser N-freien Körper, daneben in Ammoniak und in das 25% Schwefel enthaltende Taurin zerfallen kann, und durch Behandlung mit warmer Salzsäure, oder aber durch Gallenblasenschleim (Gallengährung) wirklich zerfällt. Die sogenannte krystallisirte Galle, welche Platner zuerst darstellte, enthält Bilin mit Fellinsäure gepaart, und sie lässt sich hauptsächlich aus etwas älterer Galle gewinnen, in welcher schon ein grösserer Theil von Bilin eine Spaltung in Fellinsäure, NH^3 und Taurin erlitten hat.

In Folge der grossen Neigung des Bilins zu Umwandlungen untergeht die Galle im Thierkörper eine Reihe von Veränderungen schon in der Gallenblase, vorzüglich aber bei ihrer Ankunft im Darmkanal; es vermindert sich dabei die Menge des Bilins immer mehr, während die Natron- und Ammoniaksalze von Fellin- und Cholinsäure dann im Darme weiter geführt werden. M. und B. glauben, dass das Bilin nicht in das Blut zurückkehre, sondern sich völlig zersetze und durch die genannten Zersetzungsprodukte einen Reiz auf den Darm ausübe, der je nach dem Stadium des Umwandlungsprocesses ein verschiedener seyn werde.

Die Darstellung des reinen Bilins aus der Galle (z. B. des Ochsen) ist eine sehr umständliche und schliesst eine Art Analyse der Galle ein. Wir wollen einige Anhaltspunkte dazu angeben. Man nimmt ganz frische Galle (eines so eben geschlachteten Thiers) und lässt sie noch warm in Alkohol fliessen, wodurch der Schleim sich abscheidet und beim Filtriren zurückbleibt. Das weingeistige Filtrat wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker versetzt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, Chlorblei, fettsaurem Bleioxyd, Biliverdinbleioxyd etc. entsteht. Man filtrirt denselben ab und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag besteht dann aus bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd und wird durch Filtration entfernt. Das Filtrat, durch SH vom Blei befreit, hinterlässt beim Abdampfen das Bilin.

Das Bilin ist eine gummiartige, schwachgelbliche Masse, welche die oben angegebenen Eigenschaften besitzt, und mit Bleioxydlösung keine pflasterartige Verbindung eingeht, sowie sie ganz frei von den früher genannten, gepaarten Säuren ist. — Wird Galle mit Zucker und Vitriolöl vermischt, so entsteht eine stark purpurrothe Färbung, die (bei Abwesenheit von Proteïnkörpern und flüssigen Fetten, Schultze) ein treffliches Mittel ist, um die wesentlichsten Gallenbestandtheile (Bilin und die aus ihm entstandenen ternären Säuren) in thierischen Flüssigkeiten zu erkennen (Pettenkofer).

Die Fellinsäure ist weiss, unkrystallisirbar, für sich in Wasser schwer löslich, sehr bitter; über 100° schmilzt sie zu einer klaren Masse und ist nach dem Erkalten farblos, hart und durchsichtig. Ihre Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich; ihr Baryt- und Bleioxydsalz in Wasser unlöslich, weiss, bald zu pflasterähnlichen Massen zusammenklebend. Die Cholinsäure ist der Fellinsäure höchst ähnlich, aber in Wasser völlig unlöslich: auch ist ihr Barytsalz nicht pflasterartig. Beide Säuren geben mit Bilin verschiedene gepaarte Säuren.

Die Cholsäure krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln, die selbst in kochendem Wasser sich nur sehr wenig, dagegen leicht in Alkohol lösen. Sie zeigt die Röthung mit Zucker und $\overline{S}O^3$ in hohem Grade. Nach B. und M. ist sie offenbar eine andere Säure, als die von anderen Chemikern unter demselben Namen begriffene, aber N-haltige, Säure, auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

β. Strecker's Ansichten über die Galle:

Die Arbeiten von Strecker (aus der Liebig'schen Schule) haben neuester Zeit zu folgenden Schlusssätzen über die wichtigsten Gallenbestandtheile geführt.

Alle Arten von Galle, bei den verschiedensten Thieren, bestehen der Hauptmasse nach aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes einer N-haltigen, aber schwefelfreien Säure (Cholsäure von Strecker), und überdiess dem Natronsalze einer schwefel- und N-haltigen Säure (Choleinsäure von Strecker). Die relative Menge dieser beiden Salze bleibt bei derselben Thierfamilie sich ziemlich gleich, ist aber bei verschiedenen Thierklassen höchst abweichend. Sämmtliche Gallen enthalten ausser diesen zwei Salzen noch Gallenschleim, Fett, Cholesterin und anorganische Salze. Der Schwefelgehalt der Galle ist am geringsten beim Schwein, dessen Galle nur $\frac{1}{2}$—1% S enthält, während er in der Schlangengalle am reichlichsten ist und 6% beträgt. Die N-haltige,

aber S-freie Säure scheint bei den meisten Thieren ein und derselbe Stoff (Cholsäure) zu seyn, nicht aber in der Schweinsgalle, worin an ihrer Stelle die Hyocholinsäure auftritt.

Nach Strecker's neuesten Untersuchungen besteht die N-haltige, aber S-freie Säure der Galle der meisten Thiere (Cholsäure oder Cholinsäure genannt) aus $C^{52}H^{42}NO^{11} + HO$. Sie krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas löslicher sind; die Lösung schmeckt süsslich und etwas bitter, röthet Lackmus und zeigt keine Reaktion mit Säuren, Bleizucker und $\ddot{N}AgO$. In Alkohol löst sie sich äusserst leicht, weniger in Aether. Ihre neutralen Salze werden durch die Salze der alkalischen Erden nicht gefällt, dagegen durch $\dot{C}u$-, $\dot{P}b$-, $\dot{A}g$ und Fe^2O^3-Salze. Die beim Auflösen der rohen Cholsäure in kochendem Wasser zurückbleibenden Blättchen sind eine isomere Modifikation der ersteren (Paracholsäure).

Sowohl durch Kochen mit Alkalien als mit starken Säuren zerfällt die Cholsäure in Glykokoll und in Cholalsäure, zum Theil auch (durch Abscheidung von Wasser-Atomen aus letzterer) in harzartige Zersetzungsprodukte der Cholalsäure.

Die Cholalsäure krystallisirt aus ihrer ätherischen Lösung in farblosen geraden rhombischen Säulen, die luftbeständig sind, in Wasser sich fast gar nicht, dagegen leicht in Alkohol lösen. Diese Säure besteht aus $C^{48}H^{40}O^{10}$ (bei 140^0 getrocknet); sie schmeckt nur wenig bitter, während ihre Lösung in Alkalien stark bitter ist mit süssem Nachgeschmack. Von ihr rührt wohl der Gallengeschmack her. In Alkalien löst sie sich leicht, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als weiche Harzmasse abgeschieden, die nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen sich umwandelt. Die Spaltung der Cholsäure in Glykokoll und Cholalsäure erklärt sich auf folgende Weise:

$$
\begin{array}{rll}
 & C^{52}H^{43}NO^{12} & \text{Cholsäurehydrat} \\
- & C^{48}H^{40}\;O^{10} & \text{Cholalsäurehydrat} \\
\hline
 & C^4\;H^3\;NO^2 & \\
+ & \;\;\;H^2\;\;O^2 & \text{(2 At. Wasser} \\
\hline
 & C^4\;H^5\;NO^4 & \text{Glykokoll.}
\end{array}
$$

Die cholalsauren Alkalien lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, krystallisiren aber nur schwierig. Die Cholalsäure ist überhaupt nur eine schwache Säure.

Die harzartigen Körper, welche durch längeres Kochen der Cholsäure wie der Cholalsäure entstehen, sind Choloidinsäure (Demarçay), Fellinsäure, Cholinsäure und zuletzt Dyslysin. Sie unterscheiden sich von der Cholalsäure und unter einander nur durch einen verschiedenen Wassergehalt. In demselben Verhältnisse als in ihnen der HO-Gehalt abnimmt, verringert sich ihre Löslichkeit in Wasser und vermehrt sich ihre Löslichkeit in Aether; zugleich nimmt eben damit ihr saurer Charakter ab (Strecker).

Die stickstoff- und schwefelhaltige Säure, Choleinsäure, ist der gewöhnliche Begleiter der Cholsäure in der Galle der Thiere. Während in dem mit Bleizucker aus frischer Galle erhaltenen Niederschlag sich vorzugsweise Cholsäure findet, enthält die hernach mit Bleiessig bewirkte Fällung hauptsächlich choleinsaures Bleioxyd. Man hat die Choleinsäure daraus bis jetzt noch

nicht rein abscheiden können, weil sie fast dieselben Reactionen wie die Cholsäure zeigt, und überdiess äusserst leicht zersetzt wird. Doch ist von ihr nachgewiesen, dass sie ebenfalls eine gepaarte Cholalsäure darstellt, in welcher an der Stelle des Glykokolls der schwefelhaltige Paarling, Taurin, sich vorfindet. Beim Kochen der Choleinsäure mit starken Säuren zerfällt sie in Cholalsäure (und deren harzige Zersetzungsprodukte) neben Taurin.

Die Gallen der meisten Thiere scheinen sich unter einander nur quantitativ zu unterscheiden, indem in ihnen die Mengenverhältnisse zwischen Cholsäure und Choleinsäure differiren. In der Schlangengalle findet sich fast nur die schwefelhaltige, in der Schweinsgalle fast nur eine schwefelfreie Gallensäure. Uebrigens ist die Cholsäure der Schweinsgalle eigenthümlich, von der Cholsäure der anderen Gallenarten verschieden, obgleich auch eine gepaarte Glykokollverbindung. Strecker nennt sie Hyocholsäure; sie ist aus Hyocholalsäure ($C^{50}H^{40}O^{8}$) und Glykokoll gepaart, und nimmt beim Zerfallen in diese beiden Materien 2 At. Wasser auf, ebenso wie die Hippursäure oder die Cholsäure, wenn sie in ihre Säuren und Glykokoll sich spalten (Strecker). Wahrscheinlich ist die schwefelhaltige (in ganz geringer Menge in der Schweinsgalle vorhandene) Säure eine Verbindung von Hyocholalsäure mit Taurin. — Die Gänsegalle gehört nach Marsson zu den schwefelreichsten Gallen, und enthält eine der Choleinsäure nahe stehende Säure, Chenocholeinsäure. M. fand in der gereinigten Gänsegalle 6,6% Schwefel.

Das cholsaure Natron besitzt die merkwürdige Eigenschaft, Fette, Fettsäuren, Cholesterin und die harzartigen Zersetzungsprodukte der Galle in Lösung zu erhalten, und verhindert daher oft der letzteren Fällung durch Essigsäure. Es ist das Pikromel von Thénard, Leop. Gmelin etc.

Wie die Untersuchung der Galle des mit Fleisch, sowie des mit vegetabilischer Kost gefütterten Hundes zeigte, hat die Verschiedenheit der Nahrung keinen bemerklichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Galle desselben Thiers. Dass die Verschiedenheit in dem Mischungsverhältnisse der beiden Hauptbestandtheile der Galle in verschiedenen Thieren von einem Unterschied in der Nahrung nicht abgeleitet werden kann, zeigte Strecker durch Vergleichung der Ochsen- und Schaafgalle. Das Verhältniss der zwei Hauptbestandtheile in letzter Galle nähert sich weit mehr dem Verhältniss, welches wir bei den Schlangen und den Seefischen antreffen, als dem der Ochsengalle.

Die Gallensteine bestehen gewöhnlich aus Cholesterin oder aus Gallenfarbstoff (meist mit Kalk), zuweilen aus eingedickter Galle oder auch aus margarinsaurem Kalk. In manchen sogenannten Bezoaren, die offenbar Gallensteine sind, findet sich die krystallisirbare Lithofellinsäure, die in glänzenden farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, in Wasser unlöslich und in Aether sehr wenig löslich ist. Sie schmilzt bei 205⁰ und verwandelt sich durch längeres Schmelzen in eine isomere amorphe Modifikation; ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich. Sie hat nach Wöhler die Formel $C^{40}H^{35}O^{7} + HO$ und gibt mit NO^{4} eine substituirte Säure. Ueber den Ursprung der Lithofellinsäure fehlt uns jede nähere Kenntniss. Einzelne Gallensteine bestehen fast allein aus unorganischen Salzen.

XIX. Familie: indifferente krystallisirbare N-freie Körper.

Es finden sich in dieser Familie eine Reihe indifferenter, ternärer, meist krystallisirbarer Materien vereinigt, die alle Erzeugnisse des Pflanzenlebens sind, und häufig schon jetzt als gepaarte Verbindungen erwiesen wurden. Sie sind meist völlig neutral, durch Kunst nicht darstellbar, farb- und geruchlos; vorderhand werden sie vielleicht noch am zweckmässigsten nach ihrem Geschmacke in Abtheilungen gebracht.

a. Die ternären Bitterstoffe.

Die Bitterkeit zeigt in den Körpern dieser Gruppe sehr verschiedene Grade; in einigen ist sie so schwach ausgesprochen, dass sie kaum noch bemerkbar ist, während sie in anderen höchst bedeutend, ja bis zur giftigen Wirkung gesteigert auftritt. Die meisten dieser Bitterstoffe sind sehr complicirt zusammengesetzt, und einige derselben geben merkwürdige Musterbilder von gepaarten Verbindungen. Mehrere von ihnen schliessen sich an die Fette, andere an die Harze, wieder andere mehr an die Säuren oder die Alkaloide an. Die Mehrzahl löst sich in Wasser, einige sind nur in Alkohol löslich (besonders die O-armen). Sie sind nicht flüchtig und wirken meist tonisch, magenstärkend; die meisten sind für niedere, einige sogar für höhere Thiere giftig. Im Organismus scheinen sie ganz zersetzt zu werden, indem sie gewöhnlich als Bitterkeiten nicht oder kaum in den Secretionen aufgefunden werden können.

1. Salicin, Weidenbitter: $C^{26}H^{18}O^{14}$.

Es kommt in verschiedenen Weiden- und Pappelrinden vor, und ferner noch im Bibergeil, ohne Zweifel weil der Biber Weidentheile frisst. Man gewinnt es aus der Weidenrinde [1]) durch Auskochen mit Wasser und Digeriren der Abkochung mit Bleioxyd, bis erstere farblos ist; dann entfernt man das gelöste PbO und dampft die Flüssigkeit ein.

Es krystallisirt in weissen glänzenden Schuppen, schmeckt sehr bitter und ist in heissem Wasser leicht löslich; in Alkohol löst es sich zu seinem gleichen Gewicht, in Aether gar nicht. Es ist völlig neutral, schmilzt bei 120^0 und zersetzt sich in höherer Temperatur. Besonders bezeichnend ist die rothe Färbung, die ihm starke Schwefelsäure ertheilt. Seine einzige bekannte Verbindung ist die mit Bleioxyd. Es wirkt gegen Wechselfieber in der Art der Chinabasen, doch ungleich schwächer.

Höchst merkwürdig sind durch Piria seine Spaltungsweisen geworden. Es zerfällt nämlich durch das Amygdalinferment (Emulsin) und ebenso durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geradeauf in Traubenzucker und eine indifferente Substanz (Saliretin oder Saligenin).

---

[1]) Die Weidenrinden werden nach ihren vorherrschenden Bestandtheilen abgetheilt in:

a. ***Salices purpureae***, in welchen das Salicin überwiegt; hierher gehören ***Salix helix***, ***purpurea***, ***rubra***.

b. ***Salices fragiles***, in welchen Gerbstoff vorherrscht: so in ***Sal. pentandra***, ***fragilis***, ***russeliana***.

$$\begin{array}{ll} \text{Salicin } C^{26}H^{18}O^{14} = & C^{12}H^{12}O^{12} \text{ Traubenzucker.} \\ & C^{14}H^{6}\ O^{2} \text{ Saliretin.} \\ \hline & C^{26}H^{18}O^{14}. \end{array}$$

Alle seine Zersetzungsprodukte sind daher entweder Traubenzucker und Saliretin, oder letzteres mit 2 At. HO verbunden, wo es Saligenin heisst; oder aber Zersetzungsprodukte aus dem Traubenzucker oder aus dem Saliretin, die dann zuweilen unter sich noch zur Bildung neuer gepaarter Verbindungen Veranlassung geben.

Das Saligenin $C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,HO$ wird durch Gährung von 50 Th. Salicin mit 200 Th. Wasser und 3 Th. Emulsin erhalten, wo es aus der traubenzuckerhaltigen Lösung auskrystallisirt. Die Krystalle sind rhomboidal, glänzend und fühlen sich fettig an; in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich und schmelzen bei 82⁰. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es leicht in Saliretin umgewandelt. Verschiedene oxydirende Einflüsse entwickeln daraus spiroylige Säure (siehe S. 256):

$$\begin{array}{ll} \text{Saligenin} \quad . \quad . & C^{14}H^{6}O^{4} + 2\,HO \\ \text{spiroylige Säure} & C^{14}H^{5}O^{3} + HO. \end{array}$$

Mit schmelzendem KOHO behandelt, entsteht daraus Salicylsäure. Durch Eisenoxydsalze wird seine Lösung indigblau. Es ist ganz indifferent.

Das Saliretin (von ῥητίνη, Harz) ist wasserfreies Saligenin und entsteht aus diesem, oder aus Salicin unmittelbar, durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und starker Essigsäure. Durch Wärme (145⁰) aus Saligenin erzeugt, stellt es eine bernsteingelbe Harzmasse dar, die durch concentrirte Schwefelsäure roth wird. Es ist dem Benzoin und dem Bittermandelöl isomer.

Helicin $C^{52}H^{35}O^{31}$ wird erhalten, wenn Salicin mit sehr schwacher Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in Berührung ist; hiebei bildet sich zugleich die Anilotinsäure, welche Eisenoxydsalze blutroth färbt und durch Aether von dem Helicin weggenommen werden kann. Das Helicin krystallisirt in weissen Nadeln, ist ganz neutral und schmeckt schwach bitter; in heissem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Durch Emulsin zerfällt es in Zucker und spiroylige Säure, als deren gepaarte Verbindung es anzusehen ist. Dieselbe Spaltung wird durch Sieden mit Alkalien oder Säuren bewirkt. Durch Hefe zerfällt es in spiroylige Säure, CO^{2} und Alkohol (beide letzteren Produkte sind natürlich aus dem Zucker entstanden). Piria.

Das Salicin und das Helicin liefern mit Chlor Substitute, welche besonders dadurch interessant sind, dass sie durch Emulsin, Hefe oder rein chemische Agentien in durchaus entsprechender Weise gespalten werden, wie die ursprünglichen Materien: so liefert das Chlorsalicin: Zucker und Chlorsaligenin; das Helicin: Zucker und chlorspiroylige Säure.

Das Rutilin ist dem Saliretin polymer, indem seine Formel das Doppelte von der des letzteren ist. Es erzeugt sich durch Einwirkung von starker Schwefelsäure (bei 40⁰) auf Saligenin oder Salicin, und ist nur in Verbindung mit SO^{3} bekannt ($C^{28}H^{12}O^{4} + SO^{3}$). Diese Verbindung ist violett, in Schwefelsäure, nicht aber in Wasser oder Alkohol löslich; sie vereinigt sich nicht mit Basen. — Wirkt dieselbe Mineralsäure in der Kälte auf Salicin, so wird dieses roth durch

Bildung eines rothen Harzes, Rufin, das aus $C^{14}H^7O^5$ besteht (Mulder). Bei grösseren Mengen von Salicin und einer Wärme von 78⁰ entsteht durch dieselbe Säure das Olivin $C^{14}H^6O^4$, ein olivengrünes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver.

Schon S. 305 wurde darauf hingewiesen, dass eine Reihe rother Körper, welche als Zersetzungsprodukte des Salicins durch Schwefelsäure entstehen, ähnliche Formeln besitzen, wie die Rothgallussäure und die Rufimorinsäure (aus der Moringerbsäure). Alle diese Körper lassen sich nämlich betrachten als Verbindungen von $C^{14}H^5$ mit wechselnden Mengen von O und von HO (auch das grüne Olivin gehört in diese Reihe):

$$C^{14}H^5 + 2O + 2\,HO = \text{Olivin}$$
$$C^{14}H^5 + 3O + HO = \text{Rutilin}$$
$$C^{14}H^5 + 3O + 2\,HO = \text{Rufin}$$
$$C^{14}H^5 + 6O + 2\,HO = \text{Rufimorinsäure (Carminsäure?)}$$
$$C^{14}H^5 + 8O = \text{Rothgallussäure. Wagner.}$$

2. Phloridzin [1]) $C^{42}H^{24}O^{20} + 4$ aq.

Diese dem Salicin mannigfach ähnliche Substanz wurde bis jetzt in der Wurzelrinde von vielen Obstbäumen aufgefunden, aus der sie ganz einfach durch Digestion mit schwachem Weingeist gewonnen wird; sie krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, schmeckt bitter, nachher süsslich, schmilzt bei 109⁰ und zersetzt sich bei 200⁰.

Auch das Phloridzin ist jetzt als ein gepaarter Zucker erwiesen, indem es durch Kochen mit verdünnten Säuren 2 At. Wasser aufnimmt und in Zucker und Phloretin zerfällt (Stas). Das Phloretin $C^{30}H^{14}O^{10}$ (Roser) ist weiss, krystallisirbar, von süssem Geschmack, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Seine Zersetzungsprodukte bedürfen noch weiterer Untersuchung. Mit Salpetersäure erzeugt es die Nitrophloretinsäure.

Wenn das Phloridzin im feuchten Zustande mit Ammoniak und Luft in Berührung kommt, so liefert es eine tiefrothe Verbindung, welche O und Ammoniak in sich aufgenommen hat und Phloridzëin heisst.

$$\underbrace{(C^{42}H^{24}O^{20} + 4\,\text{aq.})}_{\text{Phloridzin}} + 2\,NH^3 + O^6 = \underbrace{C^{42}H^{30}N^2O^{26}}_{\text{Phloridzëin}} + 4\,HO.$$

Das Phloridzëin verbindet sich noch mit Ammoniak zu einer an sich rothbraunen Masse, Phloridzëinammoniak, die sich in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe auflöst; Säuren geben damit wieder hochrothe Lösungen. Durch reducirende Agentien kann das Phloridzëin entfärbt, durch feuchte Luft nachher wieder gefärbt werden. Wir werden später ganz ähnliche Verhältnisse bei einigen technisch wichtigen Pigmenten kennen lernen.

3. Olivil $C^{28}H^{18}O^{10}$.

Die aus dem wilden Olivenbaume ausfliessende gummiartige Materie gibt an kochenden Weingeist eine Substanz ab, welche beim Erkalten krystallisirt und Olivil genannt wurde. Dasselbe ist weiss, schmeckt dem Phloridzin ähnlich

---

1) Der Name kommt von φλοιος, Rinde, und ῥιζα, Wurzel.

und existirt auch in einer harzartigen, amorphen, durch Schmelzen zu erhaltenden Form. Durch Salpetersäure färbt es sich rothgelb, durch starke Schwefelsäure blutroth. Bei der trockenen Destillation gibt es eine eigene Brenzsäure. Seine Beziehungen zu Salicin oder Phloridzin sind noch nicht sicher aufgeklärt.

4. Aesculin, Polychrom, Schillerstoff $C^{16}H^{9}O^{10}$.

Aus der Rinde der Rosskastanien, der Eschen, der Quassia und wahrscheinlich noch mancher anderer Holzarten lässt sich mit kochendem Wasser eine Substanz ausziehen, deren Lösung bei durchfallendem Lichte gelb, im reflektirten blau erscheint, wesshalb sie auch Schillerstoff geheissen wurde. Man gewinnt diesen Körper rein, wenn man Rosskastanienrinde mit Weingeist von 80% auszieht, die weingeistige Lösung etwas eindampft und dann den Rückstand mehrere Wochen stehen lässt. Das dabei sich abscheidende Aesculin wird mit eiskaltem Wasser von anhängendem Extractivstoffe befreit und in einer siedenden Mischung von einem Theil Aether und 5 Theilen Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten scheidet es sich als ein farbloses, sehr lockeres Pulver, zuweilen in mikroskopischen Krystallnadeln, ab. Es ist geruchlos, von bitterlichem Geschmack, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Durch Alkalien wird seine Löslichkeit in Wasser sehr gesteigert. Seine Haupteigenschaft ist die: selbst in kleiner Menge eine grosse Masse Wasser noch schillernd zu machen; ein Millionentheil Aesculin soll hiezu noch hinreichen: Alkalien vermehren, Säuren vernichten diese Eigenschaft. Durch Chlorwasser wird die Lösung roth, das Schillern aber aufgehoben. Das Phlobaphen, ein brauner Stoff aus verschiedenen Rinden, ist wohl eher eine Art Humusmaterie; es wurde daher desselben schon Seite 291 Erwähnung gethan.

5. Cetrarin (auch Cetrarsäure) $C^{34}H^{16}O^{15}$.

Ist ein farbloser, krystallisirbarer und stark bitterer Stoff, der den Uebergang der neutralen Bitterkeiten zu den Säuren vermittelt. Er findet sich hauptsächlich in der äussersten feinzelligen Rindenschichte der *Cetraria islandica* (des sogenannten isländischen Mooses) und bedingt die weisse Farbe dieser Flechte nach dem Trocknen. Das Cetrarin tritt in diesen Zellen im freien Zustande auf und lässt sich daran erkennen, dass durch ammoniakhaltige Luft alle weisse Stellen sich gelb färben, durch Bildung von Cetrarinammoniak, welches gelb aussieht.

Man bereitet das reine Cetrarin, indem man die genannte Flechte mit starkem Weingeist und etwas kohlensaurem Kali auskocht, dann siedendheiss auspresst und den Auszug mit wässeriger Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird beim Trocknen grünlich, weil er das sogenannte Flechtengrün, Thallochlor einschliesst; ausserdem aber sind darin dem Cetrarin noch zwei andere Materien beigemengt, von welchen die eine in glänzenden Schuppen krystallisirt, eine fette Säure darstellt und Lichenstearinsäure geheissen wird; die andere ist noch nicht genauer untersucht. Durch Auskochen mit schwachem Weingeist und dann mit Steinöl lässt sich die Lichenstearinsäure auflösen und wegnehmen, dann durch Aether das Flechtengrün entfernen, und endlich die dritte, nicht näher studirte Materie durch Behandlung mit Alkali abscheiden (Schnedermann).

Das reine Cetrarin stellt farblose, glänzende und haarfeine Krystalle dar, welche intensiv bitter schmecken, nicht flüchtig und im Wasser nahezu unlöslich sind; in heissem Alkohol lösen sie sich leicht. Seine Alkaliverbindungen sind löslich und schmecken eben desshalb noch viel bitterer als das Cetrarin selbst. Mit Ammoniak vereinigt sich das Cetrarin zu einer hochgelben, höchst bitteren Verbindung, die sich leicht in Wasser löst, an der Luft aber bald braun wird und damit ihre Bitterkeit verliert. — Durch starke Salzsäure wird das unreine Cetrarin schön blau; concentrirte Schwefelsäure verwandelt diese Farbe in Roth; vielleicht rühren aber diese Färbungen nur von dem eingemengten Flechtengrün her. — Das Cetrarin besitzt bedeutende tonische Kräfte und scheint die Flechtenstärke in dem isländischen Moose leichter verdaulich zu machen. Durch Behandlung des letzteren mit wässerigem kohlensaurem Kali kann ihm die Bitterkeit ganz entzogen und so aus ihm eine geschmacklose Gallerte, in der Art der Caragheengelée, dargestellt werden.

6. Athamantin $C^{24}H^{15}O^{7}$.

Man erhält dasselbe aus der Wurzel von *Athamanta oreoselinum* durch Auskochen mit Weingeist von $80^{0}/_{0}$, Eindampfen des Auszugs und Behandeln seines Rücktsandes mit Aether. Das Athamantin scheidet sich beim Verdunsten des Aethers als ein blassgelbes Oel ab, welches allmählig krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird in Alkohol gelöst und der Lösung nachher Wasser zugesetzt; nach einiger Zeit schiessen dann haarfeine biegsame Nadeln an, die durch Auspressen von einem anhängenden Oele befreit und so lange umkrystallisirt werden, bis sie ganz farblos sind. Zuweilen gewinnt man sie hiebei in der Form von zolllangen, vierseitigen Prismen, welche nach ranzigem Fett riechen und ebenso, nur zugleich noch bitterlich, schmecken. Sie schmelzen bei 79⁰, sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Durch den katalytischen Einfluss von Säuren oder Alkalien zerfällt das Athamantin in Baldriansäure und in das Oreoselon (Schnedermann und Winkler). Letzteres bleibt beim Abdestilliren der wässerigen Baldriansäure zurück und erscheint dann als eine amorphe, grauweisse Masse, welche geruch- und geschmacklos ist, bei 190⁰ schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Das Oreoselon besteht aus $C^{14}H^{5}O^{3}$ (Formel der wasserfreien Benzoësäure), und kann sich mit 1 At. Wasser zu einer krystallinischen Masse verbinden, welche Berzelius Oreoselin zu nennen vorschlägt.

7. Peucedanin $C^{24}H^{12}O^{6}$ (Bothe).

Dieser in der Wurzel von *Peucedanum officinale* vorkommende krystallinische Körper schliesst sich unmittelbar an Athamantin an, indem er als ein mit Angelicasäure gepaartes Oreoselon angesehen werden kann.

$$\underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}}_{\text{Oreoselon}} + \underbrace{C^{10}H^{7}O^{3}}_{\text{Angelicasäure.}}$$

Man bereitet das Peucedanin durch Digeriren der zerkleinerten Wurzel mit 90procentigem Alkohol und Erhitzen der Flüssigkeit; aus dieser setzen sich beim Verdunsten Krystalle ab, welche durch sehr verdünnten kalten Alkohol von anhängendem braunem Harz befreit werden.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden rhombischen Säulen, die bei 75^0 schmelzen, geruchlos und fast geschmacklos sind und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Seine alkoholische Lösung schmeckt schwach bitter und anhaltend kratzend. Gewöhnlich ist es von einem ihm sehr ähnlichen Körper, Oxypeucedanin, begleitet, der aus $C^{24}H^{11}O^7$ bestehen soll. Auch eine Nitroverbindung des Peucedanins existirt.

8. Limonin $C^{42}H^{25}O^{13}$.

Ist der krystallinische, bittere Bestandtheil in den Kernen der Citronen und Apfelsinen, der sich hauptsächlich in Alkohol und Kali auflöst, keine Metallsalze fällt und in Schwefelsäure sich mit rother Farbe löst. Er verhält sich gegen chemische Einflüsse als eine schwierig umänderbare Materie, die 2 At. O mehr enthält als Phloridzin, sich aber auf keine Weise in dieses (bis jetzt) umwandeln liess.

9. Antiarin $C^{14}H^{10}O^5$.

Höchst merkwürdigerweise ist dieses fürchterliche organische Gift N-frei und kein Alkaloid. Es kommt im *Upas antiar* vor, d. h. in einem aus Pflanzenextrakten bereiteten Pfeilgifte der Bewohner des indischen Archipels. Das Antiarin wird aus diesem Gifte durch Auskochen mit Weingeist und Verdunsten der weingeistigen Lösung bereitet, worauf mit Wasser das Antiarin wieder gelöst wird. Es krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Auch Säuren und Alkalien vermehren seine Löslichkeit. Ein Milligramm davon in eine Wunde gebracht, bewirkt sogleich Erbrechen, Convulsionen, zuletzt den Tod. (Mulder.)

10. Pikrotoxin (Cocculin) $C^{10}H^6O^4$.

Bildet das giftige Prinzip der Kerne der Kokkelskörner, mit denen namentlich Fische vergiftet werden; auch es ist ein N-freies, nicht basisches Pflanzengift. Man stellt es aus den durch Auspressen von fettem Oel befreiten Kokkelskörnern durch Ausziehen mit Weingeist, Abdampfen der alkoholischen Lösung und Auskochen des Rückstandes mit Wasser dar. Es krystallisirt in geruchlosen Nadeln von äusserst bitterem Geschmack und durchaus neutraler Reaction. In kleinen Gaben bewirkt es Schwindel und Krämpfe, in grösseren den Tod. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich.

11. Columbin $C^{42}H^{22}O^{14}$.

Wird aus der Columbowurzel (*cocculus palmatus*) durch Ausziehen mit Weingeist von 75% erhalten, indem man den Auszug abdampft, den Rückstand in Wasser löst und diesem ein gleiches Volum Aether beimischt. Der Aether löst das Columbin neben etwas Fett auf; beim Verdunsten krystallisirt das erstere in farblosen, rhombischen Säulen heraus. Es ist völlig neutral, höchst bitter, in kaltem Wasser fast unlöslich. In der Columbowurzel tritt neben Columbin eine gelbe Materie auf, die nach Bödecker's Versuchen dem Alkaloid des Sauerdorns (Berberin) identisch ist; ausserdem die Columbosäure, welche ein strohgelbes Pulver bildet, schwächer bitter als das Columbin schmeckt, in Wasser

fast unlöslich, in Weingeist leicht löslich ist; mit Bleioxyd liefert sie ein gelbes Salz. Sie besteht aus $C^{42}H^{23}O^{13}$.

Das Columbin wie das Pikrotoxin finden sich in den Parenchymen der Pflanzentheile, aus welchen sie stammen; die ihnen entsprechenden Alkaloide (Berberin für Columbo und Menispermin für die Kokkelskörner) treten dagegen vorzugsweise in den Verdickungsschichten der Gefässe der Menispermeen auf; Bödecker glaubt daher, dass vielleicht in diesen Pflanzen zuerst die indifferenten, N-freien Bestandtheile erzeugt werden, und dann später aus ihnen Alkaloide und bestimmte Säuren durch eine Art von Spaltung bei Gegenwart von Ammoniak entstehen.

Schon die Nebeneinanderstellung der Formeln der 3 in der Columbo vorkommenden Materien deutet offenbar einen engen Zusammenhang unter ihnen an:

Columbin $C^{42}H^{22}O^{14}$.
Columbosäure $C^{42}H^{21}O^{11} + HO +$ aq.
Berberin $C^{42}H^{18}O^{9}N + HO +$ aq.

12. Quassiin $C^{20}H^{12}O^{6}$.

Ist der bittere Stoff des Quassiaholzes und krystallisirt in weissen ausserordentlich bitteren Körnern, die in Wasser schwer, in absolutem Alkohol leicht löslich sind und beim Erwärmen wie ein Harz schmelzen. Alkalien und Säuren vermehren die Löslichkeit des Quassiins in Wasser.

13. Smilacin $C^{18}H^{15}O^{6}$ (Sassaparillin, Pariglin).

Kommt in der Sassaparillwurzel vor, ebenso in der *China nova,* und wird aus dem weingeistigen Auszug derselben gewonnen. Es krystallisirt in farblosen Nadeln und schmeckt in seiner Lösung eckelhaft bitter. Am leichtesten löst es sich in kochendem Weingeist und Aether. In wiefern es zu den Wirkungen der Sassaparill beiträgt, ist nicht bekannt.

14. Aloïn $C^{34}H^{18}O^{14}$.

Aloë heisst der aus den dicken Blättern verschiedener Aloë-Arten ausgeflossene und eingetrocknete höchst bittere Saft, der in schwarzen oder braunen Massen (und sehr mannigfaltigen Sorten) im Handel vorkommt und ein wichtiges Arzneimittel darstellt. Trotz vieler Analysen war es lange unmöglich, darin einen krystallinischen bestimmten Körper nachzuweisen, dem man die abführenden Wirkungen dieser Drogue hätte zuschreiben können. Erst ganz vor Kurzem wurde von Smith in Edinburg aus der Barbados-Aloë ein solcher Körper erhalten, welcher von ihm Aloïn genannt wurde. Frühere Untersucher hatten in der Aloë nur einen unreinen amorphen in Wasser löslichen Körper, das Aloëbitter, und eine Reihe von Harzen unterschieden.

Darstellung des Aloïns: Barbados-Aloë wird mit kaltem Wasser erschöpfend ausgezogen und die Lösung im luftleeren Raum zur Syrupsdicke eingedunstet, worauf sich nach 4tägigem Stehen an einem kalten Orte körnige braungelbe Krystalle ausscheiden; sie sind mit einer grünbraunen Materie verunreinigt, welche sich an der Luft schnell braunschwarz färbt. Zu ihrer Reinigung werden die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet und wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die wässerigen Lösungen des Aloïns dürfen nie zum Sieden erhitzt, sondern nur etwa bis 65⁰ erwärmt werden, da bei 100⁰ das Aloïn sich schnell oxydirt und zersetzt.

Das gereinigte Aloïn krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen prismatischen, blass schwefelgelben Krystallen, ist ganz neutral und schmeckt anfangs süsslich,. später intensiv bitter. In der Kälte ist es in Wasser und Alkohol wenig löslich, in der Wärme weit mehr; seine Lösungen sind gelb. In Alkalien löst es sich leicht, die orangegelbe Lösung wird an der Luft schnell braun; durch Kochen mit Alkali wird es schnell in ein braunes Harz umgewandelt. Sublimat, NO^5AgO und $\bar{A}PbO$ fällen die Aloïnlösung nicht. Durch Digestion mit starker NO^5 wird es in Chrysamminsäure (ohne Pikrinsäure) verwandelt. Durch Zusatz von Brom zu einer kalten wässerigen Lösung von Aloïn entsteht ein Niederschlag, der, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, glänzende tiefgelbe Krystalle von Bromaloïn liefert $C^{34}H^{15}Br^3O^{14}$. (Stenhouse.)

Die wässerigen Auszüge der Aloë sind nach der Erfahrung der Aerzte der wirksamste Theil dieses Arzneimittels; sie enthalten aber hauptsächlich Aloïn. 2 gr. Aloïn sind wirksamer als 10 gr. Aloë (Smith). Die Cap-Aloë enthält wohl am wenigsten Aloïn, sie führt am schwächsten ab und liefert mit NO^5 am wenigsten Chrysamminsäure, deren einzige Quelle das Aloïn ist.

Die Zersetzungsprodukte der Aloë mit heisser Salpetersäure sind besonders von Schunk und Mulder näher untersucht worden. Es treten dabei folgende Säuren auf:

a) Die Chrysamminsäure, ein Zersetzungsprodukt des Aloïns. Sie stellt ein amorphes oder krystallinisches gelbes Pulver dar, welches sich in kochendem Wasser leicht und mit Purpurfarbe löst; sie widersteht der NO^5 sehr lange, wird aber doch zuletzt in Pikrinsäure (s. S. 261) umgewandelt. Mit Schwefelammonium wird sie violett oder blau. Ihre Formel ist $C^{14}H^1O^3 + 2\,NO^4 + aq.$ Alle ihre Salze mit unorganischen Basen sind gefärbt und meist in Wasser wenig löslich. Mit Ammoniak liefert sie das violette Chrysamid, welches aus der siedenden wässerigen Lösung sich in goldgrünen Blättchen absetzt.

b) Die Aloëtinsäure $C^{14}H^2O^2 + 2\,NO^4 + aq.$ Sie unterscheidet sich durch ihre Auflöslichkeit in Alkohol von der Chrysamminsäure. Sie ist orangefarben, krystallinisch, bitter und geht durch siedende NO^5 in Chrysamminsäure über. Ihr Amid ist auch violett, aber weit löslicher in Wasser.

c) Aloëresinsäure $C^{14}H^3O^8 + NO^4 + aq.$ Sie bildet braune Salze und nähert sich wohl schon den Humuskörpern.

Ein Zersetzungsprodukt der Chrysamminsäure durch Kalilauge ist die Chrysatrinsäure, welche ganz das Aussehen einer Humussubstanz besitzt. Chryjodin ist ein violetter, durch Vitriolöl aus Chrysamminsäure erhaltener Körper; Chrysindin ist blau, und wird durch Ammoniak und SH aus Chrysamminsäure gewonnen. (Mulder.)

d) Die früher als eigenthümliche Säure beschriebene Chrysolepinsäure, welche nicht aus Aloïn, sondern wohl nur aus den Harzen der Aloë bei deren Erhitzung mit Salpetersäure abstammt, ist identisch mit der Pikrinsäure.

15. Absynthiin ($C^{16}H^{10}O^4 + HO$).

Der schwierig krystallinisch zu erhaltende Bitterstoff des Wermuths hat nach Luck's neuesten Versuchen obige Formel und folgende Eigenschaften: er

stellt eine bräunlichgelbe, undeutlich krystallinische Masse dar, welche zerrieben ein gelbes Pulver liefert, schwach nach Wermuth riecht, ausserordentlich bitter schmeckt, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Er löst sich in Alkalien und grenzt überhaupt in seinen Eigenschaften etwas an die Säuren. In kalter englischer Schwefelsäure löst er sich mit röthlichgelber Farbe; die Lösung wird beim Stehen an der Luft indigblau.

Noch ist eine ganze Reihe von bitteren Pflanzenstoffen beschrieben worden, deren Eigenschaften, Zusammensetzung und Beziehung zu anderen Körpern noch sehr wenig genau erforscht sind; es gehören hierher das Aristolochin, das Geumbitter, das Bryonin, Cathartin (aus den Sennesblättern), Cnicin (aus *Centaurea benedicta*), Colocynthin (aus den Koloquinten), das Lupulin (aus dem gelben Staub der weiblichen Hopfenblüthen), und noch viele Andere.

Das Gentianin ist neuester Zeit krystallinisch, in hellgelben Nadeln dargestellt worden, die aber nicht bitter schmecken und also nicht das bittere Prinzip des Enzians ausmachen; es verhält sich fast wie eine schwache Säure, seine NO^4-Verbindung wird durch Alkalien kirschroth. (Man könnte es am ehesten zu den Farbstoffen stellen.)

b. Ternäre Süssstoffe, welche der geistigen Gährung nicht fähig sind.

Die hierher zu stellenden Materien sind süss, wie die Zuckerarten, und (wenigstens der Mannit) wohl krystallisirbar; dagegen unterscheiden sie sich durch die Zusammensetzung und namentlich durch den Mangel der geistigen Gährungsfähigkeit ganz wesentlich von den süssen Kohlenhydraten, so dass es durchaus eine Begriffsverwirrung ist, wenn man sie bloss des Geschmackes wegen zu den Zuckerarten stellt. Sie sind neutral und geneigt, gepaarte Verbindungen einzugehen. Ueber ihre Entstehungsart so wie ihre physiologische Rolle in den Pflanzen ist nichts Sicheres ermittelt.

1. Mannit, sogenannter Mannazucker.

$C^6H^7O^6$ (Favre und Strecker) oder $C^8H^9O^8$ (Knop).

Dieser süsse Stoff kommt im Pflanzenreich ziemlich verbreitet vor, in besonderer Menge im Safte gewisser Fraxinus- (oder Ornus-)arten, dessen eingetrockneter Rückstand als Manna, vorzugsweise von Kalabrien und Sicilien aus, in den Handel kommt. Ausserdem findet sich Mannit im ausgeschwitzten Saft mancher Obstbäume, der *Larix europaea*, der *Tamarix mannifera*, des *Hedysarum alhagi* (sogenannte Himmelsmanna, die bei grosser Hitze aus den Blättern dieser Pflanze hervorquillt und vielleicht die in den mosaischen Büchern erwähnte Manna darstellt), des *Eucalyptus mannifera*. Der Zucker der Pilse besteht neben Traubenzucker gewöhnlich aus Mannit. Im Honigthau mancher Pflanzen, besonders der Linden, findet sich ebenfalls Mannit; ferner in verschiedenen Fucoideen; dagegen ist in *Triticum repens*, dessen Wurzel unter dem Namen *radix graminis* officinell ist, ächter Zucker vorhanden, während man auch in ihm früher Mannit annahm. Bei einer gewissen Gährung ächten Zuckers in etwas hoher Temperatur entsteht neben Milchsäure oder Schleim: Mannit, der

nach diesem bedeutungsvollen Winke vielleicht überall als Zersetzungsprodukt des Trauben- oder Rohrzuckers angesehen werden kann.

Man erhält ihn durch Auskochen der Manna mit Weingeist, wo er beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung auskrystallisirt. Ist ächter Zucker der Manna beigemischt, was häufig vorkommt, so kann derselbe vorher durch Gährung mit Hefe weggeschafft werden. Der Mannit krystallisirt in farblosen Nadeln, die etwas unangenehm süsslich schmecken und schwach purgirend wirken. Das kratzende Prinzip in gewissen unreinen Mannasorten scheint übrigens stärker abführend zu wirken als der Mannit. Man gibt letzteren in Italien in Dosen von 1—2 Unzen selbst Erwachsenen als Purgirmittel (Ruspini). — In Wasser ist er leicht löslich; seine Lösung zeigt keinen Einfluss auf das polarisirte Licht. Mit Basen gibt er nur sehr unbestimmte Verbindungen, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure.

Nitromannit ist ein von Domonte und Sobrero aus Mannit durch eine Mischung von starker NO^5 und SO^3 erhaltenes Substitutionsprodukt, welches sich vor anderen Nitrokörpern durch seine grosse Neigung zur Krystallisation auszeichnet. Er besteht aus $(C^6H^4O^6 + 3\ NO^4) + 6$ aq.

Man erhält ihn am besten, wenn gepulverter Mannit in einer Porzellanreibschale mit wenig NO^5 von 1,5 spec. Gew. übergossen und umgerührt, hierauf abwechselnd mit starker SO^3 und NO^5 versetzt wird, bis $4^1/_2$ Th. NO^5 und $10^1/_2$ SO^3 verbraucht sind. Die so erhaltene breiartige Masse wird auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter geworfen und abtropfen gelassen. Die krystallinische Masse wird dann mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst, und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. (Die Mischung beider Säuren lässt auf Wasserzusatz noch eine weitere Menge des Nitromannits fallen.) Strecker.

Der Nitromannit krystallisirt in farblosen feinen Nadeln von Seidenglanz; er ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich. Verdünnte SO^3 zersetzt ihn beim Erhitzen nicht, conc. SO^3 löst ihn reichlich und ohne Gasentwicklung. Beim Erhitzen verpufft er weniger heftig unter Entwicklung von rothen Dämpfen (NO^3), dagegen sehr heftig und mit starkem Knall beim Schlag mit dem Hammer. Bei schwachem Reiben verpufft er nicht.

Die Ungefährlichkeit seiner Bereitung und seine starke Explosion beim Schlag empfehlen ihn sehr zum Ersatz des Knallquecksilbers. Beim längeren Aufbewahren in verschlossenen Gefässen scheint er aber eine allmählige Zersetzung zu erleiden, indem rothe Dämpfe die Gefässe anfüllen. (Vgl. auch Erythromannit.)

Mit Alkali erhitzt, liefert der Mannit: Metaceton und Metacetonsäure.

2. Glycyrrhizin, Süssholzzucker $C^{16}H^{12}O^6$ $(C^{36}H^{24}O^{14}$ Lade).

Wird aus der concentrirten Abkochung der Süssholzwurzel mit Schwefelsäure ausgefällt, wo die entstehenden weissen Flocken aus Glycyrrhizin, Schwefelsäure und Eiweiss bestehen. Durch Auskochen mit Alkohol löst sich bloss das schwefelsaure Glycyrrhizin, aus welchem man durch Pottasche vorsichtig die Schwefelsäure abscheidet. Es ist hellgelb, in Wasser und Alkohol löslich, von süssem hintennach kratzendem Geschmack. In der Süssholzwurzel kommt es an Kalk und Ammoniak gebunden vor. Seine Krystallisirbarkeit ist noch nicht sicher nachgewiesen worden. Bei 200^0 schmilzt es. Es verbindet sich leicht mit Basen, Säuren und Salzen. Die meisten Metalloxyde werden durch

seine Lösung gefällt, indem es mit einem Theil des Salzes eine unlösliche Verbindung eingeht.

Der *Succus liquiritiae* oder Lakriz der Apotheken ist das eingetrocknete Extrakt aus der Süssholzwurzel, das gewöhnlich in Spanien und Italien, zum Theil aber auch in Süddeutschland, fabricirt wird; es soll zuweilen mit Kupfer verunreinigt im Handel vorkommen.

3. Die Dulcose $C^{28}H^{28}O^{24}$.

Unter diesem Namen wurde von Laurent unlängst ein süsser, aus Madagascar stammender Stoff beschrieben, der seiner Zusammensetzung nach ein Homologon des Traubenzuckers darstellt (L. schreibt Traubenz. $C^{24}H^{24}O^{24}$; die Dulcose unterscheidet sich davon durch ein Plus von C^4H^4).

Die Dulcose kann nicht zu den ächten Zuckerarten gestellt werden, weil sie kein Kohlenhydrat und auch nicht der geistigen Gährung fähig ist; nach Biot hat sie auch keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Dagegen ist sie sonst dem ächten Zucker sehr ähnlich; sie krystallisirt in farblosen schiefrhombischen Säulen, schmeckt süss und riecht beim Erhitzen gerade wie gemeiner Zucker; mit Basen verbindet sie sich wie der Traubenzucker; mit Salpetersäure gibt sie Schleimsäure (Analogie mit Gummi und Milchzucker). Die obige Formel bezieht sich auf die geschmolzene (entwässerte) Dulcose.

4. Populin.

Braconnot entdeckte in der Rinde und den Blättern der Espe *(Populus tremula)*, sowie in anderen Pappelarten (Familie der Salicineæ) neben Salicin noch einen weiteren krystallinischen Stoff, der bei der Darstellung des Salicins (Seite 429) in der Mutterlauge bleibt, und durch kohlensaures Kali daraus als Pulver ausgefällt wird. Durch Lösen in kochendem Wasser wird derselbe gereinigt und beim Erkalten krystallisirt gewonnen. Er stellt weisse, zarte Nadeln dar von reizend süssem, dem Süssholz ähnlichem Geschmack, löst sich in 1000 Th. kalten und 70 Theilen heissen Wassers, ist in Alkohol und Säuren leicht löslich, und wird daraus durch Wasser oder Alkali gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn roth wie Salicin, mit dem er wohl chemisch und pflanzenphysiologisch in nächster Beziehung steht. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sichergestellt; jedenfalls aber ist das Populin stickstofffrei, ternär.

Nitropopulinsäure. In wiefern diese unlängst von Stenhouse dargestellte Säure mit dem Populin im Zusammenhang steht, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden, da wie eben gesagt, die Zusammensetzung des Populins noch nicht bekannt ist.

Wenn man ein wässeriges Extract der Zweige von *Populus balsamifera* mit verdünnter Salpetersäure erwärmt (etwa 24 Stunden lang), so entwickelt sich viel salpetrige Säure und ein aromatisches Oel; dampft man dann auf dem Wasserbad ein, löst den Rückstand in vielem heissen Wasser und filtrirt nach dem Erkalten, so erzeugt das Filtrat bei genauer Sättigung mit CO^2KO einen gelben Niederschlag, welcher aus pikrinsaurem KO und nitropopulinsaurem KO besteht. Wird dieser Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und mit verdünnter Potaschenlauge angerührt, so löst sich bloss das nitropopulinsaure KO, welches nach seiner Filtration durch etwas Salzsäure als ein krystallinisches Pulver gefällt wird. Dieses ist

nach seiner Reinigung ein citrongelbes Pulver, und liefert beim Kochen mit überschüssiger ClH die Nitropopulinsäure.

Die gereinigte Nitropopulinsäure stellt fast farblose Krystalle dar, deren Lösungen blassgelb aussehen: sie ist in Wasser leicht löslich, noch mehr in Weingeist. Mit ClH und Schwefelsäure kann sie ohne Zersetzung erwärmt werden, nicht aber mit Salpetersäure, welche sie in Nitropicrinsäure umwandelt. Mit ClH und ClO^5KO gekocht, liefert sie Chloranil. Kocht man sie mit Chlorkalk, so entwickelt sich unter Aufbrausen eine Menge von Chlorpikrin (S. 262). Diese Reaktion ist charakteristisch für Nitropopulinsäure, Chrysamminsäure und Indigsäure, und gibt ein Mittel an die Hand, diese drei Säuren leicht von Pikrin- und Oxypikrinsäure zu unterscheiden, indem diese schon in der Kälte mit Bleichkalk Chlorpikrin entwickeln. Besonders bezeichnend ist noch für die Nitropopulinsäure die Löslichkeit ihres Kalisalzes in Potaschenlauge, worin von den genannten Säuren nur noch das indigsaure KO löslich ist. Von dem indigsauren KO unterscheidet sich aber das nitropopulinsaure KO dadurch, dass es in der Kälte durch ClH nicht zersetzt wird, während die Salzsäure aus indigsaurem KO schon in der Kälte die Indigsäure abscheidet.

Die Nitropopulinsäure schmeckt stark sauer, dann herb, zuletzt bitter; ihre Lösungen färben die Haut bleibend gelb; sie lässt sich unzersetzt sublimiren; ihre Salze explodiren beim Erhitzen heftig. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkelroth, mit Eisenchlorür gelb. Die Formel der an der Luft getrockneten Säure ist: $C^{14}H^3N^2O^{13} + HO + 2$ aq. Stenhouse vermuthet, dass sie aus dem Populin entstanden sey. Folgende Nitro-Säuren stehen mit ihr in naher Verwandtschaft:

Indigsäure . .	$C^{14}H^4NO^9 + HO$	$= C^{14}H^4O^5(NO^4) + HO$
Nitropopulinsäure	$C^{14}H^3N^2O^{13} + HO$	$= C^{14}H^3O^5(2NO^4) + HO$
Nitrophenessäure	$C^{12}H^3N^2O^{13} + HO$	$= C^{12}H^3O^5(2NO^4) + HO$
Pikrinsäure . .	$C^{12}H^2N^3O^{13} + HO$	$= C^{12}H^2O\ (3NO^4) + HO$
Oxypikrinsäure	$C^{12}H^2N^3O^{15} + HO$	$= C^{12}H^2O^3(3NO^4) + HO.$

Von 17 verschiedenen Pflanzenextrakten, welche mit Salpetersäure behandelt wurden, lieferten fünfzehn: Pikrinsäure neben Kleesäure, nämlich die Extrakte folgender Pflanzen:

Populus balsamifera, P. nigra, Salix russeliana, Cytisus laburnum, Swietenia mahagoni, Pyrus malus, Crataegus oxyacantha, Ribes nigrum, Betula alnus, Ulex europaeus, Calluna vulgaris, Curcuma longa, Bixa orellana, Sambucus nigra, Spartium scoparium.

Dagegen nur zwei (Populusarten) daneben Nitropopulinsäure; die Extrakte von *Betulus alba* und *Quercus robur* geben mit NO^5 weder die erste noch die zweite Nitrosäure, sondern nur Kleesäure. Stenhouse.

Die süssen Stoffe in *Polypodium vulgare, Ononis spinosa* und einigen anderen Pflanzen scheinen dem Glycyrrhizin sehr ähnlich zu seyn, indem sie z. B. mit Schwefelsäure ebenfalls Niederschläge erzeugen. — Auch unter denjenigen Materien, welche leicht in ausgezeichnete Pigmente sich umwandeln, und die wir nachher als sogenannte Chromogene kennen lernen werden, finden sich ternäre, krystallisirbare, nicht gährungsfähige Süssstoffe, so das Orcin, Hämatoxylin, die aber weit passender mit den vegetabilischen Farbstoffen zusammen abgehandelt werden.

Anhang:

Saponin heisst ein eigenthümlicher, kratzender, in wässeriger Lösung stark (seifenartig) schäumender Stoff, der in den Wurzeln, Rinden und Fruchtschaalen verschiedener Pflanzen aufgefunden, aber noch nicht krystallisirt erhalten wurde. Nach Bussy besteht er aus $C^{26}H^{23}O^{8}$. Er bildet eine weisse geruchlose Masse, von anfangs süsslichem, hintennach stark kratzendem Geschmack (offenbar ist er dem sog. Senegin sehr nahe verwandt, wo nicht identisch). Die Quillayrinde (Familie der *Polygaleae,* Peru), die besonders reich daran ist, wird für ein Specificum gegen Diarrhoen gehalten und oft als Surrogat für Seife verwendet. Nach le Beuf ist das Saponin ein treffliches Mittel, um Harze und Oele in Wasser emulsionsartig zu vertheilen; durch seine alkoholische Lösung lässt sich Quecksilber schnell so vertheilen, dass es mit Fett (zur Quecksilbersalbe) rasch verarbeitet werden kann. Man erhält das Saponin beim Erkalten des heissen alkoholischen Auszugs aus der Saponariawurzel oder Quillayrinde.

XX. Familie: Die Chromogene und die vegetabilischen Farbstoffe.

Die Materien dieser Familie sind theils direkte Erzeugnisse des Pflanzenlebens, theils Umänderungsprodukte aus vegetabilischen Substanzen, und ihr wichtigster gemeinsamer Charakter liegt eben in diesem (unmittelbaren oder mittelbaren) pflanzlichen Ursprung, sowie in der ausgezeichneten Farbe, die sie entweder schon an sich tragen (die eigentlichen Pigmente), oder welche sie durch bestimmte Einflüsse annehmen können (die Chromogene, deren nähere Definition S. 443 folgen wird).

Man wird zugeben müssen, dass es einer streng wissenschaftlichen Darstellung angemessener wäre, eine solche bloss auf die eben erwähnten, nicht chemischen Merkmale basirte Familie ganz aufzuheben, und die seither in ihr untergebrachten Körper je nach ihren, so verschiedenartigen, rein chemischen Eigenschaften in den übrigen Gruppen organischer Stoffe passend zu vertheilen. Allein es würde eine derartige Vertheilung, bei dem lückenhaften Zustande unserer Kenntnisse über diese Körper, nicht geringe Schwierigkeiten und Uebelstände mit sich führen und, auch hievon abgesehen, würden dabei manche, namentlich praktische Vortheile aufgeopfert werden müssen, welche, wie wir am besten im Verlaufe dieser Darstellung sehen werden, mit der herkömmlichen Zusammenfassung der vegetabilischen Farbstoffe in Eine natürliche Gruppe eng verknüpft sind.

Das Gefärbtseyn der organischen Pigmente hängt thatsächlich mit ihrer Zusammensetzung nahe zusammen, lässt sich aber, wie jede andere Grundeigenschaft einer Materie, natürlich nicht daraus begreifen. Die kleinste Abänderung in ihrer Zusammensetzung verändert oder vernichtet, wie die gewöhnliche Erfahrung lehrt, ihre Farbe. Dagegen behalten sie ihre Farbe (freilich mit mehr oder weniger grossen Modifikationen) auch in den meisten Verbindungen bei, die sie eingehen, soweit ihre Elementarzusammensetzung nicht geändert wird, und soweit ferner der mit ihnen sich verbindende Körper selbst nicht gefärbt ist. Immer (etwa mit Ausnahme ihres Verhältnisses zu SO^2, H und SH) übertragen sie eigenthümliche Färbungen in ihre Verbindungen.

Die Mehrzahl der Pflanzenpigmente ist (im Gegensatz zu den allgemeinen Thierfarbstoffen, siehe Familie VI) ternär und stickstofffrei, oder aber nachweisbar durch Aufnahme von Ammoniak und O in die Zusammensetzung stickstofffreier Chromogene entstanden. Doch existiren auch einige quaternäre Pflanzenfarbstoffe, deren Erzeugung aus ternären Chromogenen nicht nachzuweisen ist, oder von denen sogar schon jetzt quaternäre Chromogene aufgefunden sind. Ein N-freier, übrigens nur auf eine Thiergattung beschränkter, animalischer Farbstoff, die Carminsäure, schliesst sich so nahe an die gewöhnlichen Pflanzenpigmente an, und entfernt sich so weit von den allgemeinen Thierfarbstoffen, dass wir ihn am füglichsten den ersteren anreihen können. — Sonst lassen sich über die Zusammensetzung der pflanzlichen Pigmente kaum allgemeinere Bemerkungen beibringen, die eine etwa noch ausgenommen, dass der procentische Kohlenstoffgehalt bei der Mehrzahl derselben verhältnissweisse ein hoher genannt werden kann.

Die allermeisten, pflanzlichen Pigmente (und auch Chromogene) verhalten sich in der Art schwacher Säuren; nur wenige sind beinahe völlig indifferent, einzelne sind sicher basischer Natur (z. B. die rothe Basis, deren bei dem Alkaloid Harmalin Seite 407 Erwähnung geschah; ferner das Berberin etc.).

Die Farbstoffe sind im Pflanzenreich ungemein verbreitet und bieten daselbst eine überraschende Mannigfaltigkeit der Farben und Nuancen dar. Allein gerade diese von der Natur fertig gebildeten Pigmente sind im Allgemeinen am wenigsten chemisch erforscht, auch sind ihre Entstehung und ihre physiologische Bedeutung noch nahezu als unermittelt anzusehen. Das Wenige, was darüber von Untersuchungen, sowie von begründeteren Vermuthungen, vorliegt, soll bei der Einzelbeschreibung des Blattgrüns, Blattroths etc. angeführt werden. Rücksichtlich des Vorkommens der Pigmente in den Pflanzen kann nur soviel im Allgemeinen gesagt werden, dass sie vorzugsweise in den dem Einflusse des Lichtes ausgesetzten, oberflächlichen Pflanzentheilen, und zwar bald in wässriger Lösung bald in körnigen Ablagerungen innerhalb der Zellen sich vorfinden. Die Chromogene dagegen treten wohl meist nur in den tieferen, inneren, vor dem Licht geschützten Zellschichten auf. — Einige Pigmente kommen auch als Verdickungen der Zellhaut vor, sey es, dass sie als solche auf der Zellwand abgelagert sind, oder nur andere, dort abgelagerte Substanzen imbibiren. — Für die technische Benützung sind die von der Natur fertig gebildeten Farbstoffe in weitaus den meisten Fällen von gar keinem oder nur sehr untergeordnetem Interesse.

Bei weitem ergiebigere Forschungen sind über diejenigen Farbstoffe angestellt worden, welche gewöhnlich von der lebenden Pflanze nur vorgebildet, nicht fertig erzeugt werden, und welche ferner gewöhnlich nur in der Beschränkung auf einzelne Gattungen, oder gar Arten von Pflanzen aufgefunden worden sind. Gerade diese Materien, welche wegen ihrer an die speciellsten Organisationsverhältnisse gebundenen Erzeugung kein allgemeines physiologisches Interesse beanspruchen können, sind für die Technik von grösster Wichtigkeit. Uebrigens dürften doch die Thatsachen, die bei der künstlichen Umwandlung gewisser farbloser Pflanzenstoffe in Pigmente jetzt schon festgestellt sind, auch nicht gering zu schätzende Winke an die Hand geben zu einer

künftigen Theorie über die Erzeugung der Pflanzenfarben durch den Lebensprocess.

Es wurde schon im Vorhergehenden mehrfach von Materien gesprochen, die von den Pflanzen erzeugt werden und, obgleich sie an sich keine Farbstoffe sind, doch mit den letzteren in so naher Beziehung stehen, dass sie nothwendig zugleich mit denselben abgehandelt werden müssen. Wir haben sie, da bis jetzt kein Allgemeinname für sie besteht, Chromogene genannt (von χρωμα, Farbe, und γεννάω, ich erzeuge). Sie sind, um ihren Begriff genau zu bestimmen: farblose oder kaum gefärbte Materien pflanzlichen Ursprungs, den Pigmenten in der Zusammensetzung höchst nahe verwandt und fähig, unter bestimmten chemischen Einflüssen sich in die ihnen nahe stehenden Pigmente umzuwandeln. In einigen Fällen lassen sie sich auch aus den Pigmenten künstlich erzeugen.

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass alle vegetabilischen (vielleicht auch die thierischen) Farbstoffe solche ungefärbte Urmaterien besitzen, mit denen sie in nächster genetischer Beziehung stehen, und welche durch den Lebensprocess, oder beim Absterben der Pflanze oder rein künstlich in Pigmente umgeändert werden können. Es sprechen dafür einigermassen schon die Beobachtungen über die Entwicklung der mancherlei Färbungen an den lebenden Pflanzen, besonders unter Einwirkung des Lichts und des O; namentlich aber die schon jetzt festgestellte Thatsache, dass man unter den Pflanzenbestandtheilen eine Reihe von Chromogenen wirklich aufgefunden hat, und dass ebenso derartige Körper aus Pigmenten durch die Kunst darstellbar sind. Dagegen muss zugestanden werden, dass es im jetzigen Augenblick durchaus voreilig wäre, auf den Grund dieser immerhin noch vereinzelten, wohl constatirten Fälle, jenen Wahrscheinlichkeitssatz als allgemein begründet und überall gültig anzusehen; zumal seit die in dieser Hinsicht von Preisser erweckten, vorgeblich auf Beobachtung gestützten Hoffnungen sich als völlig trügerisch, und nur als ein angenehmer chemischer Roman (Millon und Reiset) ausgewiesen haben.

Die Untersuchungen über die Existenz der Chromogene (für die einzelnen Pigmente) steht in inniger Wechselbeziehung zu den Fragen 1) über die Mittel und Wege, durch welche die Natur und Kunst Farbstoffe erzeugt, und 2) über die Methoden zu einer so beschaffenen Entfärbung der Pigmente, dass es in den Grenzen der Kunst bleibt, letztere mit der ursprünglichen Farbe wieder herzustellen.

Die Umwandlung der Chromogene in Farbstoffe scheint in allen Fällen, wo letztere als solche eine Bedeutung haben, durch die Einwirkung von Sauerstoff bedingt zu werden, also desselben Elementes, das, wie wir sehen werden, den weitaus grössten Antheil an der Zerstörung organischer Pigmente bethätigt. Bei manchen Chromogenen bewirkt feuchter O allein, entweder so wie er in der Luft auftritt oder im *Status nascens*, oder namentlich bei Gegenwart einer starken Basis, die Pigmentbildung; in anderen, besonders merkwürdigen Fällen ist neben O und Feuchtigkeit die Anwesenheit von Ammoniak unerlässlich, indem das ternäre Chromogen nur durch Aufnahme von O und Ammoniak in seine Zusammensetzung zum Farbstoff sich umändert.

Die Zurückführung der Farbstoffe in den Zustand der entsprechenden Chromogene ist bis jetzt nur bei dem kleineren Theile der ersteren gelungen. Sie erfolgt durch die entgegengesetzten Bedingungen, durch welche die Pigmentbildung eingeleitet wird, vorzüglich also durch direkte oder indirekte Desoxydation. Man kann die Chromogene als die reduzirten Farbstoffe ansehen, in manchen Fällen auch als H-Verbindungen (Hydrüre) der Pigmente, oder endlich als Pigmente, in welchen ein Theil O durch H ersetzt und damit die Farbe aufgehoben ist; welche dieser Annahmen die eigentlich richtige ist, kann gewöhnlich nicht unzweifelhaft entschieden werden, da die Elementaranalyse darüber keinen Aufschluss gibt (siehe Indigweiss). Ob eine vollständige Regeneration der Chromogene aus denjenigen Pigmenten, welche neben O noch die Elemente des Ammoniaks in sich aufgenommen haben, möglich ist, darüber fehlen genügend erwiesene Angaben.

Die Mittel, deren man sich bisher zur Entsauerstoffung (oder Hydrogenisation) der Pigmente bedient hat, sind: erstens Gährungsvorgänge, die, wie man in neuester Zeit immer mehr einsehen lernt, oft sehr mächtige reduzirende Wirkungen ausüben; zweitens Substanzen, die eine grosse Verwandtschaft zum O auch sonst erweisen, so gewisse Oxydule, Metalle, Schwefel- und H-verbindungen; gewöhnlich ist ihre Wirkung an die Gegenwart starker Basen, besonders der Alkalien, gebunden, die mit den neuerzeugten Chromogenen in Verbindung treten.

Rücksichtlich der farblosen Verbindungen, die durch Einwirkung der schweflichten Säure aus Pigmenten entstehen, ist es noch nicht völlig entschieden, ob in ihnen das Pigment als solches oder im Zustande eines Chromogens vorhanden ist.

Manche Pigmente sind fähig, unter Einwirkungen, durch die sie nicht entfärbt und nicht zerstört werden, gewisse Veränderungen in der Farbennuance oder in der Farbe überhaupt zu erleiden, denen entsprechende Abänderungen in der Zusammensetzung parallel gehen müssen. Leider liegen aber über die Art der letzteren nur sehr wenige, von genauen Analysen begleitete, Untersuchungen vor. — Sehr häufig, ja fast immer kommen in den rohen organischen Farbematerialien mehrere Farbstoffe gleichzeitig vor; zuweilen ist von dem einen derselben um so mehr vorhanden, je mehr die Quantität des anderen zurücktritt. Offenbar stehen oft solche, einander begleitende Pigmente unter sich in nahen Beziehungen rücksichtlich der Entstehung, der Zusammensetzung und der Eigenschaften.

Das Verhalten der pflanzlichen Pigmente zu verschiedenen Agentien verdient sowohl zur Charakterisirung jener Materien selbst, als vorzüglich wegen seiner Wichtigkeit für die Technik eine ausführlichere Besprechung:

1. Licht und Wärme.

Das direkte Sonnenlicht scheint unter günstigen Umständen und bei lange fortgesetzter Einwirkung alle pflanzlichen Farbstoffe zerstören zu können. Es sind hierüber von Gay Lussac und Thénard, und ferner von Chevreul zahlreiche Versuche angestellt worden, deren Ergebnisse nicht immer ganz übereinstimmten. Offenbar hängt die Wirkung des Lichtes, wie auch der Wärme ausser-

ordentlich ab von der Anwesenheit von Sauerstoff, Feuchtigkeit und gewissen anderen Materien. Doch sind auch einige zerstörende Wirkungen des Lichts auf Pigmente, die sich im luftleeren Raum befanden, beobachtet worden. Bei einzelnen Pigmenten treten während der Bestrahlung durch die Sonne Farbennuancen hervor, die nachher, bei längerem Verweilen in der Dunkelheit, wieder ganz verschwinden; es ist nicht ausgemacht, ob in diesen Fällen etwa blosse Isomerien auftreten, die ja sonst auch zuweilen durch Licht oder Wärme zu Stande kommen, oder ob die Zusammensetzungsveränderungen so unbedeutend sind, dass sie beim Aufhören der Bescheinung allmählig ganz wieder ausgeglichen werden.

Der bleichende Einfluss des Lichtes in Verbindung mit Luft und Feuchtigkeit wird bei dem alten Bleichverfahren (der Rasenbleiche) im Grossen benützt. — Es ist schwer zu entscheiden, ob bei dem bleichenden Einfluss des Sonnenlichtes die rein leuchtenden oder die Wärmestrahlen mehr zu der Bleichwirkung beitragen; wahrscheinlich sind die violetten Strahlen die wirksamsten, da sie auch sonst die grösste chemische Wirksamkeit besitzen.

Chevreul bewies, dass die Natur der Gewebsstoffe (der Faser), auf welchen die Pigmente aufgetragen waren, auf deren Verhalten dem Lichte gegenüber einen sehr merklichen Einfluss äusserte, der aber so verschieden nach der Art des Farbstoffs und der Art des Gewebs sich zeigte, dass daraus keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden konnten.

Geringe, aber andauernde Erwärmung, z. B. auf 160—200^0, erzielt an manchen der Luft ausgesetzten Pigmenten, namentlich wenn Feuchtigkeit und organische Faser gleichzeitig anwesend sind, Veränderungen in der Farbenstärke und Farbennuance, zuweilen bis zur völligen Entfärbung. Hohe Hitzegrade verflüchtigen einige Farbstoffe, vorzüglich solche, welche auch sonstigen Einflüssen, z. B. concentrirten Säuren, am besten widerstehen. Die Mehrzahl der organischen Pigmente ist aber nicht flüchtig, sondern wird durch Hitze zerstört und verkohlt.

2. Der Sauerstoff

ist, wie schon oben bemerkt, das unentbehrliche Agens, um aus Chromogenen Pigmente entstehen zu lassen; auf der andern Seite trägt er am meisten zu ihrer Umänderung und Vernichtung bei (Fourcroy). Wie die Körper überhaupt in ihrem *status nascens* besonders energische Verwandtschaften zeigen, so namentlich auch der O den Farbstoffen gegenüber, wenn er eben aus Verbindungen frei wird. Während die beständigeren organischen Pigmente dem Einflusse des atmosphärischen O oft Jahre lang Widerstand leisten, können sie alle durch den im Entstehungsmoment einwirkenden Sauerstoff völlig zerstört werden, so durch Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure, durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, und andere sehr O-reiche und zur Abgabe ihres O sehr geneigte Materien. In indirekter Weise wirkt wohl auch Chlor (wenigstens theilweise) durch den O, den es z. B. aus dem Wasser frei macht, und auf Pigmente überträgt.

Es ist in vielen Beispielen keine Frage, dass der O wesentlich an den verschiedenen Farbennuancen betheiligt ist, die gewisse Pigmente unter mannigfaltigen Umständen darbieten. Doch sind, wie schon oben bemerkt, in den meisten Fällen die genauen analytischen Belege hiefür erst von der Zukunft zu erwarten.

Die Gegenwart von kräftigen Salzbasen, zum Theil auch von Ammoniak, verstärkt (oder bedingt in anderen Fällen) die Neigung der Farbstoffe zur Oxydation in mächtiger Weise. Ebenso wird, doch in weit geringerem Grade, durch Licht oder Wärme, mehr noch durch Feuchtigkeit die O-Absorption der Pigmente unterstützt.

3. Chlor und schweflichte Säure.

Das Chlor zersetzt die Farbstoffe in höchst energischer Weise, indem es dieselben theils in farblose oder gelb gefärbte Substanzen umwandelt, Chlorsubstitute oder Chlorverbindungen entstehen macht, oder aber völlig vernichtet. Im Allgemeinen kann man für die Wirkungsweise des Chlors verschiedene Gesichtspunkte festhalten; man kann durch dasselbe den organischen Farbstoff direkt zersetzt werden lassen, indem es auf den H desselben einwirke, oder aber als Erstwirkung desselben eine Wasserzersetzung annehmen, deren nächste Folge dann eine Oxydation des Pigments seyn würde. Sicher dagegen ist als Endwirkung des Chlors die völlige Zerstörung der Atomgruppe des Farbstoffs, so dass von seiner Wiederherstellung dann in keiner Weise mehr die Rede seyn kann. Man hat in dieser Beziehung einen ganz scharfen Unterschied finden wollen zwischen der bleichenden Wirkung der schweflichten Säure und der des Chlors. Erstere sollte nämlich zunächst nur darauf beruhen, dass das Pigment mit der SO^2 farblose Verbindungen eingehe, welche durch stärkere Säuren zersetzt wenigstens häufig wieder das Pigment als solches zum Vorschein kommen lassen, soweit nicht die Gegenwart der stärkeren Säure verändernd darauf einwirke; das Chlor hingegen sollte alsbald den Farbstoff soweit zersetzen, dass von seiner Regeneration nicht mehr die Rede seyn könne. Es ist auch dieser Unterschied für die Praxis häufig anwendbar; doch muss zugegeben werden, dass die SO^2 in ihren übermässigen Wirkungen die Pigmente ebenfalls unwiederbringlich zerstöre; auf der andern Seite lässt sich hoffen, dass es wenigstens nicht unmöglich seyn dürfte, aus durch Chlor substituirten Farbstoffen das Chlor wieder wegzuschaffen (z. B. durch Kaliumamalgam) und durch H zu ersetzen, womit das Pigment wiederhergestellt wäre. Natürlich könnte dieses nur bei solchen gechlorten Pigmenten Statt finden, deren Atomgruppe keine andere Veränderung als die Chlorsubstitution erfahren hat.

Man bedient sich der entfärbenden Kraft des Chlors bei dem neueren, durch Berthollet eingeführten, Bleichverfahren (Schnellbleiche), wodurch eine bedeutende Zeitersparniss, nicht selten aber auf Kosten der Dauerhaftigkeit des zu bleichenden Gegenstandes erzielt wird (vgl. auch Seite 64). Zu dem Behufe wird das Chlor entweder in Gasform (besonders neuerer Zeit, seit Einführung zweckmässigerer Apparate), oder in wässriger Lösung, oder aber in der Form von unterchlorichtsaurem Alkali oder Kalk angewandt.

Brom und Jod wirken dem Chlor ganz ähnlich, nur weit weniger kräftig.

4. Die Säuren

äussern, soweit sie nicht selbst oder mit Beihülfe von Superoxyden etc. als kräftige Oxydationsmittel wirken (siehe oben), je nach ihrer Art, ihrer Concentration, dem Temperaturgrad und der An- oder Abwesenheit anderer Materien, sowie

nach der Beschaffenheit der Pigmente selbst, auf diese einen sehr verschiedenartigen Einfluss. Von Vitriolöl werden die meisten Farbstoffe schon in der Kälte zerstört (verkohlt oder in humusähnliche Materien verwandelt); nur einige flüchtige Farbstoffe widerstehen dieser Vernichtung, und bilden dann häufig damit gepaarte Verbindungen.

Salpetrige Säure wirkt nach Guinon's neuesten Versuchen auf sehr viele Farbstoffe bleichend ein, daher auch manche (jene Säure enthaltende) Schwefelsäure organische Pigmente entfärbt. Ein Gemenge von beiden Säuren gehört nach ihm zu den kräftigsten Entfärbungsmitteln bei kleinem Volum; Seide wird davon fast augenblicklich schon in der Kälte und bei sehr verdünnter Lösung gebleicht. Eine ammoniakalische Cochenillelösung kann benützt werden, um die Gegenwart von weniger als $1/_{2000}$ salpetriger Säure in einer Lösung durch unmittelbare Entfärbung darzuthun.

Sehr wichtig, aber wenig erklärt, ist die nicht zerstörende, sondern bloss die Farbe oder Farbennuance verändernde, Wirkung der Säuren auf viele Farbstoffe. So werden manche blaue dadurch roth, manche rothe gelb gefärbt, während Alkalien dann gewöhnlich die ursprüngliche Farbe zurückkehren machen.

5. Die Alkalien und die übrigen Metalloxyde.

Von der Betheiligung der Alkalien (worunter wir hier auch die alkalischen Erden, besonders CaO und BaO, begreifen) bei gewissen Umänderungen der Pigmente, musste schon im Vorhergehenden mannigfach Erwähnung gethan werden, so von der unentbehrlichen Rolle, die sie bei gewissen Oxydations- so gut wie bei gewissen Reduktionsprocessen der Farbstoffe übernehmen. Es ist hier nur noch beizufügen, dass unter ihrem weitergehenden Einfluss nicht selten die Pigmente braun gefärbt und in Humusmaterien umgewandelt werden.

Die durch Säuren erzielten Farbenänderungen werden durch sie wieder in die ursprünglichen Farben zurückgeführt; geht in diesem Falle ihre Wirkung weiter als bis zu dieser blossen Wiederherstellung, oder werden sie geradezu den Pigmenten zugefügt, so ändern sie ebenfalls häufig deren Farbe um, indem sie z. B. einiges Blau oder Roth in Grün, mehrere gelbe Farben in Roth oder Rothbraun verwandeln etc.

Auf gewisse Chromogene äussern die wässerigen Alkalien beim Kochen eine sehr eigenthümliche, die complicirten Verbindungen zerspaltende Wirkung, wovon bei den Flechtenfarbstoffen des Näheren gesprochen werden soll.

Die Mehrzahl der organischen Pigmente verhält sich in der Art von Säuren und bildet mit den Alkalien lösliche, mit den alkalischen Erden häufig, mit den Erden, schweren Metalloxyden und basischen Metallsalzen fast immer schwer- oder unlösliche Verbindungen. Letztere Verbindungen von Pigmenten nennt man Lacke oder Lackfarben.

Die schönsten Lacke, die sowohl in der Oel- als Wassermalerei angewandt werden, bereitet man aus Mischungen von möglichst reiner Farbstofflösung und einer Lösung von Alaun oder Zinnoxydsalz durch Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron. Die so erzeugten Niederschläge sind chemische Verbindungen des Pigments mit Thonerde, Zinnoxyd, oder einem basischen Salze der beiden letzteren Oxyde. — Die uneigentlich Lacke genannten Farben sind mechanische Gemenge von weissen Körpern, so von Kreide, Stärkmehl, getrockneter Thonerde, mit Farbstoffen.

Die Erzeugung ächter (chemischer) Lacke auf und in der Faser ist in den meisten Fällen die wichtigste Aufgabe der Färbekunst, und wird durch die sogenannten Beizmittel erreicht, auf deren ausführliche Betrachtung wir bei Nr. 9 zurückkommen werden.

Die Verbindungen der Farbstoffe mit Metalloxyden werden meistentheils durch stärkere Säuren zersetzt, wovon die Färbekunst hie und da Nutzen zieht, z. B. um die Fixirung gewisser Pigmente zu verhindern oder schon fixirte an einzelnen Stellen wieder zu entfernen.

Häufig sind die Farben, welche die ächten Lacke zeigen, ziemlich verschieden von der ursprünglichen Farbe des Pigments, selbst in solchen Fällen, wo das Metalloxyd selbst ungefärbt ist. Von solchen Abänderungen der Nuance macht ebenfalls die Färbekunst den vielfältigsten Gebrauch. Noch weit mehr Einfluss aber äussern natürlich die an sich gefärbten Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd. — Die leicht reducirbaren Metalloxyde geben nicht selten im Contakt mit organischen Pigmenten O an diese ab und tragen so zur Zerstörung derselben bei.

6. Die Salze

bethätigen auf die Pigmente gleichfalls eine je nach ihrer Beschaffenheit sehr mannigfache Einwirkung. Die Lösungen einiger Salze werden geradezu durch Farbstoffe zersetzt, doch ist dieses der seltenere Fall; wenn dagegen das Pigment selbst an ein Alkali gebunden war, und das gelöste Salz eine Erde oder ein schweres Metalloxyd enthalten hatte, so entstehen ganz allgemein gefärbte Niederschläge, die schon oben aufgeführten Lacke.

Sonst verhalten sich die Salze von alkalischer Reaction zu den Pigmenten meist in der Weise der Alkalien, die sauren Salze in der Art der Säuren, nur gewöhnlich mit geringerer Energie. Auch werden einige Pigmente von gewissen Salzlösungen, besonders beim Erwärmen gelöst. In vielen Salzlösungen, die mit Farbstofflösungen gemischt werden, entsteht kein oder nur ganz langsam ein Niederschlag; dagegen wird manchmal dessen Bildung eingeleitet oder sehr beschleunigt durch die thierische, zuweilen auch die pflanzliche Faser.

7. Wasser, Alkohol, Aether.

Die hier genannten gewöhnlichen Lösungsmittel organischer Stoffe lassen drei Abtheilungen von Farbstoffen unterscheiden: a. vorzugsweise in Wasser lösliche, sogenannte extraktive oder gummöse Pigmente; b. nur im Alkohol oder Aether lösliche: harzige Farbstoffe. c. Einige widerstehen bei unveränderter Zusammensetzung allen diesen Lösungsmitteln, können aber unter der Form ihrer Chromogene oder in gepaarten Verbindungen in gelöster Form auftreten (Indigo).

Die Lösung der Chromogene in Wasser wird durch die Gegenwart von Alkalien bedingt oder wesentlich erleichtert. Gewisse interessante Chromogene (z. B. bei den Flechten) zerfallen schon durch Kochen mit Wasser in andere einfachere Materien, von welchen dann gewöhnlich eine noch die Fähigkeit besitzt, unter geeigneten Umständen in Pigment überzugehen. Durch Kochen mit Alkohol

entstehen oft ähnliche Spaltungen gepaarter Chromogene, wobei als Nebenprodukt nicht selten gewisse krystallinische Aether gebildet werden.

8. Kohle.

Die merkwürdige Eigenschaft der Kohle, färbende Materien aus verschiedenen Lösungen niederzuschlagen und zurückzuhalten, sahen wir schon in sehr zahlreichen Fällen bei den Körpern der vorhergehenden Familien in Anwendung gebracht, um die letzteren farblos und rein darzustellen. Dieses Vermögen der Kohle steht in geradem Verhältniss mit der Menge und namentlich Feinheit ihrer Poren, also mit der Grösse ihrer Oberfläche im kleinsten Raum. Es lässt sich diese Attraktion für Farbstoffe nicht unter die gewöhnlichen Affinitätswirkungen einreihen, aber es hält auch sehr schwer, sie mit den allgemeinen Adhäsionserscheinungen ganz in Einklang zu bringen, daher manche geneigt sind, sie von einer besonderen Kraft herzuleiten, die zwischen physikalischer und chemischer Anziehung in der Mitte stehe. An sie reiht sich naturgemäss das Anziehungsvermögen der Kohle für Gase, Geruchsmaterien und selbst gewisse Salze.

9. Die organische Faser.

Das Verhalten der Farbstoffe zu der pflanzlichen und thierischen Faser bildet den Hauptgegenstand der Theorie und Praxis in der Färbekunst, und gibt zu so interessanten Fragen über die Zustände der Materie überhaupt Veranlassung, dass wir dasselbe hier besonders umständlich erörtern müssen.

Die Materialien, um deren innige Färbung es sich in der Färbekunst handelt, werden wegen ihrer faserigen Beschaffenheit passend unter dem Allgemeinnamen der organischen Faser zusammengefasst, wobei dann wieder je nach dem Ursprung und der Zusamensetzung derselben zwei Hauptabtheilungen sich ergeben:

a. Die thierische, stickstoffreiche Faser: Seide, Wolle (Haare und Federn). Sie enthält Proteïn- und Leim-artige Stoffe (vgl. Seite 131).

b. Die pflanzliche oder Cellulosefaser: Baumwolle, Flachs, Hanf etc. (siehe S. 64). Sie enthält wesentlich eine völlig stickstofffreie Materie, der aber immer kleine Mengen Proteïn beigemengt sind.

Beide verhalten sich trotz ihrer so ganz verschiedenen Zusammensetzung und chemischen Beschaffenheit dem grossen Ganzen der Pigmente gegenüber sehr ähnlich, obgleich die tägliche Erfahrung lehrt, dass sie im Einzelnen mannigfaltige, aber kaum unter allgemeine Gesichtspunkte zu vereinigende, Verschiedenheiten darbieten. Letztere Unterschiede hängen theils von der Beschaffenheit des Farbstoffes und von der Art seiner Anwendung, theils aber auch so speciell von der Faser ab, dass selbst Differenzen zwischen Seide und Wolle, ebenso zwischen Flachs und Baumwolle etc. unter einander bemerkbar sind. Die in der Faser selbst begründeten Ursachen ihres verschiedenen Verhaltens zu den Pigmenten sind uns völlig unbekannt.

In vielen Fällen zeigt, wie schon Macquer 1778 hervorhob, die thierische Faser grössere Geneigtheit, Farbstoffe aufzunehmen und festzuhalten, als die Cellulosefaser; doch bewies Chevreul an mehreren einleuchtenden That-

sachen, dass sich diese, früher als ganz allgemein angenommene, grössere Anziehungskraft derselben zu Pigmenten nicht in allen Fällen erprobt.

Rücksichtlich der chemischen Vorbereitungen der Faser, über deren Detail wir auf die speciellen technischen Werke verweisen müssen (siehe übrigens auch Seite 64 und 132), soll hier nur angedeutet werden, dass die pflanzliche Faser den wichtigsten Reinigungsmitteln, namentlich den Alkalien und dem Chlor weit kräftiger widersteht als Seide oder Wolle. Der letzteren Reinigung auf chemischem Wege erfordert daher weit grössere Vorsicht, wenn sie nicht zerreisslich, mürbe oder geradezu gestört werden sollen.

Bei der Bleichung der Pflanzenfaser wird nach Mitscherlich hauptsächlich auch die auf der Cellulose aufgelagerte Korkschichte zerstört, welche die Benetzung der Faser mit Wasser verhindert. Vor der Behandlung mit Chlor ist es daher schwer, die Baumwolle mit Beitzmitteln oder Farbstoffen zu imprägniren; ungebleichtes Zeug wird nur fleckenweise gefärbt, vielleicht nur zwischen den Fasern, während nach der Bleichung die Färbung bis in die Mitte der Faser reicht.

Bei dem eigentlichen Färben, d. h. dem Bemühen, Farbstoffe auf der Faser so innig fest haften zu machen, dass sie nicht mechanisch oder durch kaltes, gewöhnlich auch nicht durch heisses Wasser [1]) entfernt werden können, sind folgende allgemeine Thatsachen vorzugsweise in's Auge zu fassen:

a. Die Faser besitzt in den allermeisten Fällen keine oder nur eine höchst geringe Anziehungskraft zu den in Wasser gelösten Farbstoffen, so dass es fast nie gelingt, erstere durch blosses Eintauchen in die Farbstofflösung irgend dauerhaft zu färben.

b. Ebenso wenig oder noch weniger Neigung zeigt die Faser, sich mit ungelösten oder unlöslichen Farbstoffen innig zu vereinigen. (Fast alleinige Ausnahme: Eisenoxydhydrat).

c. Dagegen äussert die Faser eine mehr oder weniger kräftige Anziehung auf die Pigmente in dem Augenblicke, wo dieselben von dem löslichen in den unlöslichen Zustand übergehend mit der Faser in Berührung sich befinden.

Es sind in letzterer Hinsicht zwei Hauptfälle zu unterscheiden: α) das an sich unlösliche Pigment wird aus seinem Chromogen erzeugt, und trifft also in seinem Entstehungsmomente mit der Faser zusammen. Hier wirkt gewöhnlich der O als diejenige Substanz, welche die in die Poren der Faser aufgenommenen Chromogenpartikelchen oxydirt, damit unlöslich macht, und so auf und in der Faser fixirt werden lässt (z. B. beim Blaufärben mit Indigweiss).

β) Der gelöste Farbstoff geht im Momente, wo er mit der Faser in Berührung tritt, eine chemische Verbindung mit einem dritten Stoffe ein, wird dadurch unlöslich und ebenfalls wieder im Augenblicke des Unlöslichwerdens von der Faser aufgenommen. Die neue chemische Verbindung, welche bei dieser Art von Fixation das Pigment eingeht, ist in den allermeisten Fällen eine Art von Lackfarbe (siehe oben). Die Faser schliesst Partikelchen der Lack-

[1]) Man nennt ächte Farben solche Färbungen von Zeugen, welche durch Licht, Luft, Seife, heisses Wasser und sehr schwache Säuren nicht wesentlich angegriffen werden, unächte solche: welche schon bei geringen Graden der genannten Einflüsse zerstört werden.

farbe ein und hält sie zum Theil auch auf ihrer Oberfläche fest. Die Materien welche bei diesem Hergange die Vermittlerrolle übernehmen, heissen Beizmittel, *mordants,* und finden in der Färberei die ausgedehnteste Anwendung.

Man hat vielfach zwischen sogenannten substantiven und adjectiven Farbstoffen unterschieden. Erstere sollten noch solche Pigmente seyn, die für sich allein schon, ohne Dazwischenkunft eines Beizmittels, auf und in der Faser festhaften; adjective Farben im engeren Sinn sind solche, die sich nur durch ächte Beizmittel der Faser incorporiren. Diese Unterscheidung kann aber nicht in voller Strenge durchgeführt werden, indem es kaum ein Pigment gibt, welches für sich allein und als Pigment von der Faser innig festgehalten wird. Es leuchtet von selbst ein, dass bei der Färbung mit Chromogenen derjenige Stoff, der ein unlösliches Pigment daraus erzeugt, eigentlich die Rolle des Beizmittels übernommen hat.

Zum Begriffe eines zweckmässigen Beizmittels im engeren Sinne gehören, im Allgemeinen in ähnlicher Art wie zu dem Begriffe einer geeigneten lackgebenden Basis, folgende Erfordernisse: die Verbindung des Beizmittels mit dem Farbstoff muss eine ächt chemische und in Wasser unlösliche seyn. Sie muss, im Augenblicke ihrer Entstehung der Faser dargeboten, von dieser innig fixirt werden können. Das Beizmittel darf auch bei längerem Contakte mit der Faser und dem Pigmente weder auf erstere noch auf letzteres einen irgend zerstörenden Einfluss ausüben. Endlich muss das Beizmittel mit dem Pigment die gewünschte Farbennuance liefern.

Die meisten Beizen sind basischer Natur, d. h. basische Oxyde oder basische Salze, weil sich die Farbstoffe in weitaus den zahlreichsten Fällen elektro-negativ, in der Art von schwachen Säuren verhalten. Die Faser übt gleichfalls mehr auf Basen und basische Salze eine gewisse Anziehung aus, und wenn sie auch fähig ist, aus gewissen sauren Salzen die überschüssige Säure sich anzueignen (z. B. aus Weinstein), so wird doch gewöhnlich schon durch grössere Wassermengen die Säure wieder aus ihr ausgewaschen. Ueberdiess liefern die Säuren mit den Farbstoffen keine oder wenigstens keine unlöslichen Verbindungen; auch werden die Pigmente häufig durch die Säuren in der Farbe wesentlich verändert. (Doch liefert die gepaarte Indigschwefelsäure ein interessantes Beispiel von der Uebertragung eines Farbstoffs auf die Faser durch eine Säure).

Die Auswahl unter den ächten basischen Beizmitteln ist in keiner Weise eine grosse, wie aus folgender Skizze sich ergeben wird: die Alkalien können nicht als Beizmittel dienen, da sie mit den Farbstoffen meist in Wasser lösliche Verbindungen bilden, auch manche Farben völlig abändern. Die alkalischen Erden passen aus einem andern Grunde wenig oder nicht, weil nämlich ihre unlöslichen Verbindungen mit Farbstoffen von der Faser nur mit sehr geringer Kraft angezogen werden. Die leicht desoxydablen Metalloxyde eignen sich nicht wegen ihrer schädlichen Einwirkung auf Pigment und selbst auf die Faser.

Dagegen finden die Thonerde und das Zinnoxyd (seltener Bleioxydhydrat) neben ihren basischen Salzen die häufigste Anwendung, weil sie, an sich farblos, auf die Farbe des Pigments am wenigsten oder nur in vortheilhafter Weise influiren, weil sie ferner mit den Farbstoffen Lacke bilden, welche in passender Form auf die Faser übertragen, mit grosser Innigkeit darauf festhaften. Uebrigens ist häufig die Anwendung des einen oder andern dieser Beizmittel durchaus nicht gleichgültig in Absicht auf die zu erzeugende Farbennuance (so gibt Kochenille mit Thonerde eine rothe, mit Bleioxydbeize eine Lila-Farbe).

Die farbigen oder auch die färbenden Beizmittel sollen zweierlei Zwecke

erreichen lassen; erstens fixiren sie das Pigment auf der Faser in der allgemeinen Weise ächter Beizmittel; zweitens aber ertheilen sie dem Farbstoffe eine gewünschte Farben-Modification. Hierher gehören das Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd. In einigen Punkten wirken ihnen gewisse organische Materien ähnlich, z. B. Gerbstoff, der mit Eisenoxydoxydul (das zugleich Beize und Farbstoff seyn kann) eine schwarzblaue Farbe erzeugen lässt.

Gewöhnlich wird die Faser zuerst in die Lösung des Beizmittels, das allermeist als Salz angewandt wird, eingetaucht; die Faser fällt häufig daraus allein schon das Oxydhydrat oder ein basisches Salz, besonders unter Mitwirkung von Wärme; in anderen Fällen erst unter Mitwirkung eines kohlensauren Alkalis. Durch Trocknen des in die Beize getauchten Gewebs wird nicht selten die Befestigung des Beizmittels auf demselben in bedeutendem Grade gefördert. Nach dem Einbeizen kommt das Gewebe in das Färbebad. — Hie und da werden auch die Lösungen des Beizmittels und des Pigments gleichzeitig mit der Faser zusammengebracht; dagegen ist dasjenige Verfahren mehr nur ein Ausnahmefall, bei welchem die Faser zuerst mit dem Pigment und nachher erst mit dem Beizmittel in Berührung gesetzt wird.

In der Zitzdruckerei will man nur einzelne Stellen mit gewissen Farben bedrucken, die übrigen entweder ungefärbt (weiss) oder anders gefärbt haben. In dieser jetzt zu hoher Vollkommenheit gebrachten Kunst werden desshalb auch die Beizmittel nur stellenweise aufgedruckt, so dass der Farbstoff nur an den gewünschten Stellen festhaftet, an den übrigen aber nachher wieder ausgewaschen werden kann. Oft wendet man an verschiedenen Stellen verschiedene Beizmittel an; zuweilen lässt man das Beizmittel auf das Zeug in der ganzen Ausdehnung einwirken, entfernt aber nachher durch verschiedene Mittel (z. B. durch Säuren) die Beizsubstanz an allen denjenigen Stellen wieder, an welchen man das Fixirtwerden des nachher anzuwendenden Farbstoffes vermeiden will.

Die zum Zitzdruck bestimmten Beizen und Farben werden auf mannigfache Art aufgedruckt, je nachdem sie für die Walze oder die Platte (den Handdruck) bestimmt sind. Für den Maschinendruck werden gewöhnlich arabisches Gummi oder Dextrin, für den Plattendruck meist Stärkekleister, oder aber auch Dextrin und Pfeifenthon als Verdickungsmittel angewandt. Das Nähere über die höchst scharfsinnigen Methoden und Manipulationen in der Kattundruckerei gehört in die Technologie.

Die Theorie der Färberei ist noch vielfach dunkel und Gegenstand mannigfachen Streites. Man hat dieselbe theils einseitig physikalisch, theils rein chemisch zu begründen versucht; die Wahrheit dürfte in der Mitte liegen.

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass die im Vorausgehenden angeführten Processe des Unlöslichwerdens der Farbstoffe durch deren Verbindung mit den Beizmitteln, und ebenso der Bildung unlöslicher Pigmente aus den Chromogenen (z. B. durch O) rein chemische Vorgänge darstellen. Allein die schwierige Frage ist, auf welche Art die Beizmittel, sowie die auf der Faser niedergeschlagenen, frischerzeugten Farbstoffe und Lacke, von derselben fixirt werden? ob dieses Festhaften in einer Affinitätswirkung der Faser auf das Pigment und das Beizmittel begründet sey, oder in einer mehr mechanichen Flächenanziehung und Kapillaritätswirkung der porösen Fasersubstanz? Wir werden sehen, dass eine Mehrheit von Gründen der letzteren Ansicht günstiger ist, obgleich wieder einige Thatsachen wenigstens die Mitbetheiligung chemischer Kräfte kaum ganz verwerfen lassen.

Die chemische Theorie, welche von Dufay und Bergmann, später von Berthollet und Chevreul, und neuester Zeit von Persoz mehr oder

weniger ausschliesslich vertheidigt wurde, lässt die organische Faser eine wirkliche chemische Verwandtschaft zu den Farbstoffen besitzen, die aber in den meisten Fällen so schwach sey, dass sie schon durch grössere Wassermengen (Einfluss der Masse, Berthollet) überwunden werde, und nur dann in energischerer Art sich äussere, wenn ihr gleichzeitig Cohäsionswirkungen zur Seite gehen, wie es z. B. beim Unlöslichwerden eines Pigmentes der Fall sey. Sie sucht das Vermögen der Faser, Affinitätswirkungen hervorzubringen, durch die Beobachtung zu erweisen, dass dieselbe, in gewisse Salzlösungen eingetaucht, ohne sonstiges Zuthun mehrere Salze zu zerlegen im Stande ist, indem sie bald Säure aus denselben anzieht, häufiger aber basische Salze oder Oxyde auf sich niederschlägt, oder wie hier angenommen wird, mit sich verbindet. Einen weiteren Beleg findet sie in der Thatsache, dass mehrere in Lösung befindliche Mischungen von Farbstoff und Salz für sich keinen oder kaum einen Niederschlag (Lack) entstehen lassen, während durch Einbringen von Faser diese Präcipitation geradezu veranlasst oder jedenfalls merklich beschleunigt wird. Ferner wird zu ihren Gunsten die Wahrnehmung (Chevreul) angeführt, dass die Gewebe in ihrer Verbindung mit den Farbstoffen Produkte erzeugen, welche je nach der Art der Faser (bei gleichem Pigment) in den Eigenschaften von einander abweichen, so dass also die Faser in ihren verschiedenen Arten verschiedenartig auf die Farbstoffe einwirke. Endlich wird noch die Innigkeit des Anhängens gewisser Pigmente zur Bestätigung der chemischen Theorie aufgezählt.

Viel zahlreichere Gründe können auf Seiten der mechanischen Theorie [1]) geltend gemacht werden, wenn man nur zugibt, dass nicht die gewöhnlichen Adhäsionserscheinungen die dauerhafte Färbung der Gewebe bedingen, sondern deren Ursache eine eigenthümliche durch Porosität und andere Verhältnisse, kurz durch eine gewisse Construktion, gegebene Adhäsion ist, die ihr nächstes Analogon in den Wirkungen der Kohle und zum Theil auch anderer porösen Körper findet. Wäre die Kohle eine farblose Substanz, so hätten wir in ihrem Verhalten zu Farbstoffen, auch dem augenfälligen Ergebnisse nach, nämlich in der Färbung, das Musterbild einer Faser, die Pigmente unlöslich macht, indem sie dieselbe auf innige Weise in sich (oder an sich) festhält. Nur wäre die Kohle eine Substanz, zu der sich fast alle Farbstoffe als subjective verhielten, indem sie ohne Vermittlung einer dritten Materie, höchstens noch unter Mithülfe der Wärme, die Farbstoffe zu fixiren im Stande ist. Merkwürdigerweise hat man neuerer Zeit auch an der Kohle (Graham und Chevallier) dasselbe Verhalten zu gewissen Salzlösungen, ja selbst in noch höherem Grade, wahrgenommen, welches wir oben von der organischen Faser erwähnten, das Vermögen nämlich, gewisse Salze theilweise auszufällen. So wenig man nun behaupten wird, dass die Kohle durch die gewöhnliche Affinitätskraft Gase verdichte, Geruchsstoffe verschlucke, Salze und Pigmente ausfälle, so wenig wird man dieses von der Faser behaupten können, bei der die beiden letzteren Verhältnisse ebenfalls, aber in viel geringerer Intensität, stattfinden.

---

[1]) Sie wurde zuerst von Hellot und Pileur d'Apligny aufgestellt und später von Walter Crum, Dumas u. A. vertheidigt.

Es gibt aber noch eine Reihe positiver Gegenbeweise gegen die Ansicht, welche die Pigmente durch die gewöhnliche chemische Affinität auf der Faser fixirt werden lässt: Sowohl die Fasern der Wolle als die aus Cellulose bestehenden sind organisirte Stoffe, und beide behalten bei ihrer Färbung ihre specifische Organisation durchaus bei, so dass sich aus den gefärbten Zeugen die Faser durch Entfernung des Pigments (vermittelst chemischer Mittel) wieder in ihrer ursprünglichen organisirten Form darstellen lässt; die gefärbte Faser selbst zeigt mikroskopisch die völlige Erhaltung ihrer ursprünglichen Form. Wie sollte nun letzteres in Einklang zu bringen seyn mit den Vorstellungen von der ächt chemischen Verbindung, wobei die innigste Durchdringung oder Aneinanderlagerung der Moleküle zweier Körper als der wichtigste Charakter erscheint?

Nur die Seidenfäden können nicht als organisirte Zellen oder Fasern angesehen werden (vgl. über dieselben pag. 131). Aber auch die Seidenfäden lassen sich färben und wieder entfärben, ohne alle Veränderung in der Anordnung ihrer Form, der scheinbar organisirten Faserstruktur.

Ausserdem bietet die thierische wie die vegetabilische Faser den Farbstoffen gegenüber ein höchst ähnliches Verhalten dar, was sich leicht begreifen lässt, wenn man in der Aehnlichkeit ihrer Strukturverhältnisse den Grund hiefür sucht, was hingegen durchaus unerklärlich erscheint, wenn man eine chemische Verbindung des Pigments mit dem Materiale der Faser voraussetzt; denn dieses Material ist ein so verschiedenes, nach Elementarzusammensetzung und Eigenschaften, dass es kaum verschiedener gedacht werden könnte; man denke an die Verschiedenheiten zwischen Protein, Fibroin und Cellulose!

Auch ist nicht einzusehen, warum die Faser den Farbstoff nicht gerade in der Form am ehesten anziehen sollte, in welcher er, wie sonst die Materie überhaupt, zur Verbindung am tauglichsten erscheint, nämlich in der gelösten. Dagegen lässt sich dieses erklären, wenn man die Affinität der Faser zum Farbstoff gering anschlägt, aber in ihr das Vermögen voraussetzt, nach Art der Kohle basische Salze auf sich niederzuschlagen, welche unläugbar zu den Pigmenten eine Affinität besitzen und damit unlösliche Verbindungen eingehen. Ueberdiess muss man jedenfalls annehmen, dass sich die Faser mit der Lösung des Chromogens oder des Pigmentes tränke, imbibire, und dass nur diejenigen Partikelchen in ihr (durch Adhäsion und die sogenannte Kraft der Trägheit) festhaften, welche innerhalb der Faser (wenn man will, in deren Zwischenräumen) als unlösliches Pigment abgelagert werden.

Endlich vermisst man bei der Fixirung von Farbstoffen auf Geweben eine Reihe von Merkmalen, die sonst die ächten Affinitätsvorgänge begleiten oder auszeichnen, so eine gewisse Temperaturerhöhung (die übrigens nicht einmal einen Beweis abgeben könnte), so die wesentlich anderen Eigenschaften des Produkts als diejenigen seiner Componenten, die Vereinigung der beiden Körper in wenigen und scharf bestimmten Verhältnissen etc.

An Schönheit und Glanz der Farben überbieten die organischen Farbstoffe in sehr vielen Fällen die unorganischen in hohem Grade, und sie sind daher, trotz ihrer häufig geringeren Dauerhaftigkeit, für die Färbekunst ganz unentbehrlich. Die Mittel zur Bestimmung des Gehalts einer Farbwaare an ächtem Farbstoff interessiren desshalb die Praxis in bedeutendem Maasse, können

aber hier nur in der gedrängtesten Skizze angedeutet werden. Der Farbenmesser von Labillardière bezieht sich auf die Schätzung der Farbenintensität der von einer gewogenen Menge Farbwaare mit einem bekannten Gewicht eines geeigneten Lösungsmittels erhaltenen Farbstofflösung. Die chemischen Methoden gründen sich theils auf eine annähernde Analyse der Waare, namentlich eine Isolirung ihres Pigments oder Gewinnung eines Lacks aus demselben; theils darauf, dass man das Gewicht oder Volum einer Bleichsolution von bestimmtem Chlorgehalt misst, das nothwendig ist zur völligen Zerstörung (Entfärbung) einer gegebenen Menge des Farbstoffs.

Einzelbeschreibung.

1. Der Indigo (auch Indig).

Der Name kommt her von *Indicum*, womit die Alten den Indigo bezeichneten.

Diese ganz eigenthümliche, theoretisch wie praktisch höchst wichtige Färbesubstanz ist insofern reines Kunstprodukt, als sie nie fertig gebildet in den Pflanzen auftritt. Dagegen kann man das Chromogen seines wesentlichsten Farbstoffs, des Indigblaus, als ein Naturerzeugniss betrachten, indem sich aus gewissen Indigo-liefernden Pflanzen durch blosse Extraktion mit Wasser schon eine Materie gewinnen lässt, die sich an der Luft bläut.

Es findet sich das Chromogen des Indigos in Pflanzen von sehr verschiedener Art, so in mehreren Species von *Indigofera*, in *Galega tinctoria, Nerium tinctorium, Wrightia tinctoria, Isatis tinctoria, Polygonum tinctorium etc.* Da es nicht einmal in allen Arten derselben Gattung auftritt, so liegt der Schluss nahe, dass es für das Pflanzenleben keine hohe Bedeutung haben könne, sondern nur durch ganz specifische Vorgänge in einzelnen Pflanzen sich erzeuge. Es ist in keiner Weise sicher ermittelt, in welcher Form das Indigchromogen in der lebenden Pflanze enthalten sey; am wahrscheinlichsten ist noch die Vermuthung, dass es darin in löslicher, zuweilen vielleicht auch in schwerlöslicher, Verbindung mit Basen sich vorfinde.

Man stellt den Indigo nach der herkömmlichen Bereitungsweise aus den Indigofera-Arten dadurch dar, dass man die blühenden Pflanzen in Wasser von 25^0 eine Gährung untergehen lässt, wobei eine reichliche Entwicklung von CO^2 u. H statt hat; nach diesem wird die gelbliche Flüssigkeit abgelassen und durch lebhaftes Umrühren mit der Luft in möglichst vielfältige Berührung gebracht. Durch den O der Luft wird hiebei aus dem Indigchromogen ein unlöslicher blauer Farbstoff, das Indigblau, erzeugt, welcher meist mit Kalk versetzt und getrocknet wird. Die Theorie dieses Processes ist noch nicht ganz aufgeklärt. Die Gährung hat vielleicht die Hauptwirkung, dass sie viel Ammoniak in Freiheit setzt, welches die Lösung und Extraktion des Indigchromogens befördert. Bei der auf Coromandel üblichen Methode zieht man die getrockneten Blätter von *Indigofera anil* bloss mit Wasser aus, fügt dann Kalkwasser bei und sammelt den Niederschlag, der sich durch O-Aufnahme allmählig vollständig in Indigblau umwandelt. Hier findet also gar keine Gährung statt.

Aus den Blättern des Waids *(Isatis tinctoria)* lässt sich in Wirklichkeit Indigo gewinnen, wie es in Frankreich zur Zeit der Continentalsperre geschah; aber die Ausbeute ist wenig lohnend, während der Waid als Zusatz zur Indigküpe

(s. später) treffliche Dienste leistet. Neuerer Zeit sind auch in südlichen Ländern Europa's Versuche mit der Indigobereitung aus *Polygonum tinctorium* angestellt worden, die nach Vilmorin und Baudrimont die Aufmerksamkeit der Landwirthe und Techniker verdienen.

Der Indigo des Handels ist immer ein Gemisch von vielerlei Stoffen, unter welchen sein einzig nützlicher Farbstoff, das Indigblau, in sehr veränderlicher Quantität sich vorfindet. Chevreul fand in der geschätztesten Indigsorte (Guatemala-Indig) nur 45% Indigblau. Ausser diesem kommen im Indigo als constante und wichtigste Bestandtheile das Indigroth, das Indigbraun und der Indigleim vor: überdiess Wasser, eine reichliche Menge von Salzen, Kalk oder Ammoniak, und zuweilen als Verfälschungen Stärkmehl, Harz, Berlinerblau u. A. — Die Menge der Asche betrug nach Chevreul in einer guten Sorte 7%. — Die Güte des Indigo's erkennt man physikalisch hauptsächlich an seiner mehr violetten, als rein blauen Farbe; ferner daran, dass er mit dem Nagel gerieben, einen schönen Kupferglanz zeigt, zerreiblich, leicht, auf dem Bruch rein und ohne Geruch ist; chemisch an der zu seiner Entfärbung nöthigen Chlorquantität (am besten wohl mit ClO^5KO und ClH auszuführen, wobei eine constante Chlorentwicklung von bestimmter Stärke gegeben ist, Bolley).

Wir wollen zuerst die drei beständigen organischen Begleiter des Indigblau kurz betrachten, um dann um so gründlicher und ununterbrochen beim Indigblau und seinen Metamorphoseprodukten verweilen zu können.

Der Indigleim wird aus dem Indigo durch schwache Säuren aufgelöst und lässt sich, nach deren Sättigung durch Kalk, mit Alkohol rein erhalten. Er steht dem Seite 110 beschriebenen Pflanzenleim am nächsten, unterscheidet sich aber davon durch seine Löslichkeit in Wasser und den Mangel an Klebkraft. Er ist unzweideutig ein Proteïnstoff. In welcher Form er im rohen Indigo vorkommt, ist nicht ausgemacht.

Das Indigbraun scheint im Indig theils an Kalk, theils an eine Pflanzensäure gebunden zu seyn, und wird gewonnen, wenn man den mit Säuren erschöpfend behandelten Indig mit starker Kalilauge auszieht, und die kalische Lösung mit Säure fällt. Es ist nahezu geschmacklos, braun und sättigt Alkali vollständig. Es ist gleichfalls N-haltig, unterscheidet sich aber vom Indigleim durch Mangel der Proteïnreaktionen. Das von Chevreul beschriebene Indiggrün ist ein Gemenge von Indigbraun mit Indigblau und etwas Alkali.

Das Indigroth ist der interessanteste unter den das Indigblau begleitenden Materien, aber leider seiner Zusammensetzung nach wenig bekannt. Es scheint in der Indigopflanze (wenigstens in *(Indigofera anil)* schon fertig gebildet, als rothes Harz, vorhanden zu seyn. Aus dem Indigo gewinnt man es, nach Entfernung des Indigleims und Indigbrauns, durch Auskochen mit Alkohol, worin es sich, wie in Aether, mit schön rother Farbe löst, und beim Abdampfen als schwarzrothe Masse zurückbleibt. Vitriolöl, so wie starke Salpetersäure, geben mit ihm nach einiger Zeit gelbe Lösungen. Beim Erhitzen, besonders im luftleeren Raum, sublimiren sich aus dem Indigroth farblose Krystalle, welche in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Aether etwas löslich sind, und durch Oxydation in ein rothes Harz übergeführt werden. Vielleicht stellen sie das Chromogen des Indigroths dar (?).

Das Indiggelb ist ein Zersetzungsprodukt des Indigs, das unter dem Einflusse von Alkali entsteht.

Das reine Indigblau, Indigotin. $C^{16}H^{5}NO^{2}$ (Dumas).

Nicht leicht stösst man bei der völligen Reindarstellung eines Körpers auf solche Schwierigkeiten, wie bei der Bereitung eines absolut reinen Indigblau's, daher auch dessen Formel längere Zeit verschieden angegeben wurde. Jetzt ist die zuerst von Crum angestellte Analyse als nahezu richtig erwiesen. — Man hat zur Reinigung des Indigblau's folgende Behandlungsweisen des Indigo's vorgeschlagen:

a. Die Ueberführung des Indigblau's in eine lösliche Alkaliverbindung seines Chromogens (des Indigweisses), Filtration der gelblichen Flüssigkeit und Präcipitation des Chromogens durch reine Salzsäure. Die meisten Verunreinigungen bleiben entweder durch das Alkali ungelöst oder werden durch die Säure nicht gefällt. Doch ist jedenfalls dem niedergeschlagenen Chromogen noch Indigroth beigemengt, meist wohl auch Indigbraun.[1]) Es ist daher nothwendig, zur Gewinnung des völlig reinen Indigblau's die nächstfolgende Methode der Sublimation etc. auch mit dem reineren Indigblau noch vorzunehmen. — Jedenfalls muss das gefällte Chromogen sorgfältig ausgewaschen, durch Oxydation an der Luft in Indigblau verwandelt und getrocknet werden. Man erzielt die hier vorgeschriebene Desoxydation des Indigblau's gewöhnlich durch Eisenvitriol und Kalk, wo das Eisenoxydulhydrat als reducirendes Agens und der Kalk als diejenige Substanz wirkt, die mit dem neugebildeten Chromogen eine lösliche Verbindung liefert. Häufig bedient man sich auch des Stärkezuckers und eines Alkali zur Reduktion. Fritzsche ist es durch letzteres Mittel sogar gelungen, krystallisirtes Indigblau auf nassem Wege zu bereiten, indem er statt des Wassers sich des Alkohols, dann des Natrons sammt Traubenzucker bediente.

b. Die Sublimation des Indigs. Sie wird mit dünnen Schichten des fein gepulverten Indigs vorgenommen und liefert das Indigblau mit um so geringerem verhältnissmässigen Verlust, je reiner dasselbe schon vorher war. Immer aber sublimirt sich mit dem Indigblau ein Theil des Indigroths mit Spuren eines brenzlichen Oels, welche beide nachher durch Auskochen mit Alkohol entfernt werden müssen.

c. Die successive Behandlung des Indigs mit verdünnter Säure, Aetzlauge und siedendem Alkohol. Hier bleiben gewisse unorganische Bestandtheile (z. B. Kieselerde) beim Indigblau, wovon letzteres aber durch Sublimation befreit werden kann. In diesem Fall lässt sich, bei gehöriger Vorsicht, das Indigblau ohne allen Verlust verflüchtigen (Dumas).

Das reine Indigotin ist je nach seiner Darstellung amorph oder krystallinisch, tiefblau mit einem Stich in's Purpurrothe, ohne Geschmack und Geruch, durchaus neutral, völlig sublimirbar unter Verbreitung purpurfarbe-

---

[1]) Zuweilen ist es gerathen, das durch Reduktion mit Eisenvitriol und Kalk bereitete Indigblau noch mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, um etwa (ebenfalls durch Reduktion) beigemischten Schwefel wegzuschaffen (Dumas).

ner Dämpfe und in allen Lösungsmitteln ganz oder nahezu unlöslich, so weit es dadurch nicht Zusammensetzungs-Veränderungen erleidet. Die Materien, die als Lösungsmittel für Indigblau aufgeführt werden, verändern dasselbe wohl immer, indem sie es theils reduciren, theils gepaarte Verbindungen damit eingehen, in welchen wenigstens nach der Ansicht mancher Chemiker der Indig etwas H verloren hat. — Das krystallisirbare Indigblau bildet gerade, vier- oder sechsseitige Säulen und ist metamer mit dem Benzoylcyanür.

Die Umänderungs- und Zersetzungsprodukte des Indigblau's sind im höchsten Grade merkwürdig und von seltener Mannigfaltigkeit; sie weisen auf eine innige Beziehung hin zwischen Indigblau und der Benzoyl-, Spiroyl- und Phenylreihe (siehe Seite 249—260). Unsere Kenntnisse darüber verdanken wir allermeist den Arbeiten von Erdmann, Laurent und Fritzsche, aus welchen das Wichtigste nachher angeführt werden soll. Je nach der Deutung dieser Zersetzungsprodukte wird auch die Ansicht von der Constitution des Indigs verschieden ausfallen.

Man hat den Indigo als Mittel gegen Epilepsie anempfohlen. Nach Einigen soll bei dessen Gebrauch zuweilen der Harn einen blauen Farbstoff beim Stehen an der Luft absetzen. Es wäre nicht gerade unmöglich, dass im Magen etwas Indigblau reduzirt und sein Chromogen durch die Nieren wieder entleert würde. Doch müsste die Angabe selbst zuerst sicher konstatirt seyn. Der so häufig im Harn auftretende blaue Farbstoff ist jedenfalls kein Indig, sondern ein eigenthümlicher Körper, das noch wenig erforschte Urokyanin von Heller.

Der blaue Farbstoff, der sich aus mancher Milch an der Luft abscheidet, scheint in einigen Fällen Indig zu seyn, und kann dann bloss aus der Nahrung der Kühe (man behauptet, wenn dieselbe Polygonum-, Isatis- oder Mercurialis-Arten enthalte) abgeleitet werden.

Indigweiss.

Das Indigweiss oder Chromogen des Indigs kommt höchst wahrscheinlich (nach Pelletier ganz sicher) fertig gebildet in den zur Indigbereitung angewandten Pflanzen vor; aber es ist nicht ausgemacht, in welchen (anatomischen) Theilen und in welcher Form. Pelletier digerirte ein vorher völlig getrocknetes Blatt einer Indigofera in einer verschlossenen Flasche mit Aether; alles Blattgrün löste sich auf, das Blatt wurde vollständig entfärbt, und als es wieder der Luft ausgesetzt wurde, färbte es sich blau.

Die künstliche Produktion des Indigweisses (siehe Seite 457) gründet sich auf eine Umänderung des Indigblau's, bei welcher die Gegenwart einer alkalischen Base (oder von Kalk) unentbehrlich ist, und gleichzeitig eine Materie erfordert wird, welche begierig ist, O aufzunehmen, oder fähig ist (unmittelbar oder mittelbar), H an das Indigblau zu übertragen. Man betrachtet hiernach das Indigweiss

a. als Hydrür des Indigblau's, in ähnlicher Weise wie man das Bittermandelöl als eine H-Verbindung des Benzoyls, das Alloxantin als ein Hydrür des Alloxans ansieht. Dieses ist die Ansicht von Dumas.

$$\text{Indigblau} = C^{16}H^{5}NO^{2}$$
$$\text{Indigweiss} = C^{16}H^{5}NO^{2} + H.$$

b. als desoxydirtes, aber im Hydratzustand befindliches Indigblau (Liebig).

$$\text{Indigblau} = C^{16}H^{5}N + 2\,O$$
$$\text{Indigweiss} = C^{16}H^{5}N + 1\,O + HO.$$

Es wäre somit das Pigment das zweite Oxyd eines ternären Radikals, welches Berzelius Inden nennt; das Chromogen (Indigweiss) wäre das Hydrat des ersten Indenoxyds.

Das Indigweiss ist nur in seiner Verbindung mit alkalischen Basen löslich, und wird desshalb durch Säuren daraus niedergeschlagen. Seine alkalische Lösung sieht gelblich aus und hat, ebenso wie das frisch präcipitirte Indigweiss, eine ausserordentliche Neigung, O aufzunehmen und zu Indigblau zu werden. Es kann daher als empfindliches Reagens auf freien O dienen. Bei möglichstem Abschluss von O bereitet, stellt es ein grauweisses krystallinisches Pulver dar, schwerer als Wasser, ohne Geruch und Geschmack. Es löst sich in Alkohol und Aether. Seine Verbindungen mit den ächten Erden und schweren Metalloxyden sind in Wasser meist unlöslich. Wird es in Lösung mit der organischen Faser zusammengebracht und dann der Luft ausgesetzt, so vereinigt sich das neugebildete Indigblau in sehr inniger Weise mit der Faser, worauf die beste Methode zum dauerhaften Blaufärben beruht (siehe später die Indigküpe). In Vitriolöl löst es sich mit Purpurfarbe.

Indigschwefelsäuren.

Das Indigblau wird durch Vitriolöl allmählig mit grüner Farbe gelöst, ohne Entwicklung schwefliger Säure; nachher wird die Lösung schön blau. Das Indigblau erleidet hier gewisse Veränderungen und Paarungen, über deren eigentliche Natur noch nicht Eine völlig befriedigende Aufklärung gegeben ist. Es scheinen dabei immer mindestens zwei, zuweilen aber drei Säuren gebildet zu werden, in welchen bald Schwefelsäure, bald Unterschwefelsäure, bald ein an H verarmtes, oder ein unverändertes, oder auch ein in seinem Atom verdoppeltes Indigblau angenommen wird.

Die zwei hauptsächlichsten dieser Säuren sind jedenfalls:

a. Die Cörulinschwefelsäure, *acide sulfindylique* oder *sulfindigotique*.

b. Die Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure, *acide sulfopurpurique*.

Je nach dem Mengenverhältniss zwischen Indigo und Schwefelsäure, je nach der letzteren Gehalt an wasserfreier Säure, je nach der Temperatur und endlich der Zeit, in welcher man die Mischung von beiden oder die Lösung mit Wasser verdünnt, bildet sich die eine oder andere dieser Säuren in vorwiegendem Grade.

Die Cörulinschwefelsäure (auch Indigblauschwefelsäure) ist durch ihre Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure von der Purpurschwefelsäure verschieden. Wenn man daher die Auflösung des Indigs in Vitriolöl mit Wasser verdünnt, so wird die Purpurschwefelsäure ausgefällt, während die Cörulinschwefelsäure mit schön blauer Farbe gelöst bleibt.

Zur Trennung der Cörulinschwefelsäure von der freien wässrigen Schwefelsäure, welche sie gemäss ihrer Bereitungsweise immer begleitet, sind zwei Ver-

fahrungsweisen empfohlen: bei der ersten bedient man sich der Attraktion der Wolle zu der Cörulinschwefelsäure, wodurch letztere ausgefällt wird und auf der Wolle, durch kaltes Wasser unauswaschbar, festhaftet, während sich die freie Schwefelsäure auswaschen lässt. Die gewaschene Faser gibt an Ammoniak die blaue Säure wieder ab. Nach der zweiten Methode versetzt man das Gemisch von Cörulin- und wässriger Schwefelsäure mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kali und wascht den entstandenen Niederschlag (ein Gemeng von schwefelsaurem und cörulinschwefelsaurem Kali) so lange mit neuen Portionen der essigsauren Kalilösung, bis alles SO^3KO entfernt ist. (Das cörulinschwefelsaure Kali ist in essigsaurer Kalilösung nicht löslich). Zuletzt schafft man das rückständige essigsaure Kali durch Alkohol weg, welcher auch die sogenannten cörulinunterschwefelsauren Salze löst, dagegen das cörulinschwefelsaure Kali ungelöst zurücklässt.

Nach Dumas hat die Cörulinschwefelsäure die Formel:

$$(C^{16}H^4NO + SO^3) + (SO^3HO)$$

worin HO durch 1 At. einer Basis vertreten werden kann. Er betrachtet das Indigblau als eine Art von Alkohol, dessen Aetherschwefelsäure dann die Cörulinschwefelsäure darstellen würde. Doch erscheint diese Ansicht jedenfalls (schon wegen der Formel des Indigweisses) sehr gezwungen. Einfacher ist die Vorstellung, die den analytischen Ergebnissen ebenso gut entspricht, dass darin Unterschwefelsäure (S^2O^5) enthalten sey, verbunden mit Indigblau — 1 H, nach folgender Formel:

$$C^{16}H^4NO^2 + S^2O^5 + HO.$$

Das cörulinschwefelsaure Kali oder Natron stellt den sogenannten Indigkarmin *(indigo soluble)* dar. Man bereitet diese Salze durch Fällen einer Lösung von Cörulinschwefelsäure mit kohlensaurem Alkali. Der Niederschlag wird von dem miteingeschlossenen schwefelsauren Kali dadurch befreit, dass man das letztere daraus auswittern lässt und dann mechanisch entfernt. Der Indigkarmin ist unlöslich in einer Salzlösung, aber in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, und zeigt vor der unreinen Cörulinschwefelsäure in der Färberei desshalb gewisse Vorzüge, weil er keine freie Schwefelsäure enthält und dadurch nicht schädlich auf die Faser einwirken kann. Für die Theorie der Färbung ist es von Interesse, dass der Indigkarmin, der doch ein neutrales Salz darstellt, sich ebensogut mit der thierischen Faser (besonders wenn sie mit Alaun gebeizt ist) verbindet, als die freie Cörulinschwefelsäure.

Die Cörulinschwefelsäure unterscheidet sich von einer andern, ihr sonst sehr ähnlichen Säure, die Manche Cörulinunterschwefelsäure nennen, dadurch dass nur die Alkalisalze der letzteren in Alkohol von 0.84 spec. Gew. löslich sind, und dass dieselben Salze beim Erhitzen anfänglich schwefligte Säure frei werden lassen, was bei den cörulinschwefelsauren Alkalien nicht der Fall ist.

Die Purpurschwefelsäure erzeugt sich in besonders reichlicher Menge, wenn auf eine gleiche Quantität von Indigo weniger Vitriolöl angewandt, und die Lösung viel früher mit Wasser verdünnt wird, als man es bei der Cörulinschwefelsäure zu thun pflegt. Die Purpurschwefelsäure is unlöslich in verdünnten Säuren, dagegen in reinem Wasser ebenfalls mit tiefblauer Farbe löslich. Ihre

vollständige Trocknung lässt sich erst bei einer Temperatur erreichen (etwa 190⁰), bei welcher sie ihrer Zersetzung nahe ist. Nach Dumas enthält sie 2 At. Indigblau verbunden mit 2 SO^3 und 1 HO; er stellt ihre Formel so dar:

$$(C^{32}H^{10}N^2O^4 + SO^3) + (SO^3HO).$$

Durch reducirende Agentien in Gegenwart von Alkali werden die vorgenannten gepaarten Indigsäuren, so gut wie das Indigblau selbst, in farblose Materien übergeführt.

Durch direktes Sonnenlicht, durch Erwärmen mit Alkali etc. lassen sich aus den Indigschwefelsäuren mehrere anders gefärbte Säuren erzeugen, so die Viridin-, die Flavin-Schwefelsäure und andere.

Zusätzliche technische Bemerkungen über das Blaufärben.

Das Blaufärben geschieht entweder mit Berlinerblau, worauf wir bei den Cyanverbindungen zurückkommen werden, oder (in unächter Farbe) mit einer Kampechenholzabkochung und Kupfervitriol, oder endlich am dauerhaftesten und schönsten mit Indigo.

Letzterer wird dazu entweder (und hauptsächlich) in der Form seines Chromogens angewandt (Färben in der Küpe), wo dann der O das Beizmittel abgibt; oder, aber mit geringerem Erfolg rücksichtlich der Dauerhaftigkeit, in seinen mit Schwefelsäure gepaarten Verbindungen und deren Salzen, namentlich als Cörulinschwefelsäure und Indigkarmin. Bei der Indigküpe wird den gewöhnlichen, schon früher namhaft gemachten, Reduktionsmitteln häufig Waid zugesetzt, der durch seinen Reichthum an stickstoffhaltigen Materien sehr zur Gährung geneigt ist, und so die Reduktion bedeutend begünstigt, zugleich auch selbst noch Indigweiss liefert; statt des Waid wird oft auch Krapp angewandt, welcher dem Indigblau nachher eine dunklere Farbennuance ertheilt. Nach Kurrer und Neumann gewährt der Zusatz von Syrup aus Runkelrübenzuckerfabricken sehr bedeutende ökonomische Vortheile. Als Alkali kommt zur Küpe Pottasche oder Soda und Kalk; häufig auch Urin, der durch seine Fäulniss Ammoniak liefert.

Das Färben mit der Indigschwefelsäure (Sächsisch Blau) beruht auf deren Anziehung durch die Faser; diese Säure könnte noch am ehesten als ein Beispiel einer subjectiven Farbe aufgeführt werden, übrigens widersteht auch hier die gefärbte Faser nur dann dem heissen Wasser und der Seife, wenn eigentliche Beizmittel vorher angewandt worden waren.

Aus alten mit Indig gefärbten Zeugen, Lumpen etc. lässt sich dadurch der Indig wieder gewinnen, dass man durch eine, mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnte, Schwefelsäure bei 100⁰ die Faser zerstört, wo das Indigblau dann als Pulver sich absetzt.

Isatin oder der oxydirte Indig und dessen Ableitungen.

Das Isatin ($C^{16}H^5NO^2 + O^2$) ist, wie aus der nebenstehenden Formel anschaulich wird, ein Indigblau, welches sich mit 2 At. O vereinigt hat. Man bereitet es aus Indigblau durch vorsichtiges Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder besser mit Chromsäure. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe setzt sich das Isatin aus der kalt gewordenen gelben Flüssigkeit in rothen warzenförmigen Krystallen ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt.

Seine Krystalle sind roth, im Pulver mit einem Stich in's Gelbe, in kaltem Wasser wenig, mehr in heissem Wasser und in Alkohol löslich; ohne Geruch,

neutral und grösstentheils ohne Zersetzung sublimirbar. Das Isatin ist die Uebergangsstufe zwischen Indigblau und einer äusserst zahlreichen Reihe von Umänderungsprodukten desselben. Man stellt dieselben theils unmittelbar aus Indigo, theils aus Isatin dar, indem man diese Materien mit verschiedenen anderen Stoffen zusammenbringt. In Folgendem sollen die interessantesten dieser Umsetzungen erörtert werden:

a. Chlor und Brom zerstören das Indigblau, indem sie dasselbe zuerst (durch Wasserzersetzung) oxydiren und dann aus dem Indigoxyd oder Isatin Substitute erzeugen. Diese Substitute sind chemisch und meist auch physikalisch, z. B. in der Krystallform, dem Isatin höchst analog, so dass sie zu den gewichtigsten Stützen für die Ersetzungstheorie (Seite 15) gezählt werden können. Sie sind:

Chlorisatin	$C^{16}H^{4}NO^{4}$ Cl	Bromisatin	$C^{16}H^{4}NO^{4}$ Br
Bichlorisatin	$C^{16}H^{3}NO^{4}$ Cl^{2}	Bibromisatin	$C^{16}H^{3}NO^{4}$ Br^{2}.

Bei weiter gehender Chloreinwirkung entstehen, je nach den übrigen Umständen aus dem Indigblau, dem Isatin und den Chlorsubstituten des letzteren, chlorhaltige Verbindungen, welche in die Seite 259 beschriebene Phenylreihe gehören; namentlich:

Chlorophenussäure $C^{12}Cl^{5}O+HO$ (Erdmann's Chlorindoptensäure) und das Seite 336 beschriebene Chloranil, das so allgemein aus Salicyl- und Phenyl-Körpern als Endprodukt der Chlorung hervorgeht. Das ebenfalls bei der Untersuchung der Chlorwirkung auf Indigo etc. erhaltene Chlorindatmit von Erdmann wurde neuester Zeit als dreifach gechlortes Anilin oder Phenamid erkannt.

b. Fixe Alkalien: Das Isatin bildet mit concentrirten Alkalilösungen tief violette oder purpurfarbene Verbindungen, aus welchen durch Zusatz von Wasser sich gelbe Krystalle absetzen. Letztere sind das Kalisalz einer neuen, wie es scheint, erst bei dem Wasserzusatz erzeugten Säure, der Isatinsäure, welche sich von dem Isatin nur dadurch unterscheidet, dass sie 1 At. HO in ihre Zusammensetzung aufgenommen hat. Wir treffen dieses Verhalten überhaupt bei verschiedenen Isatinmetamorphosen nicht selten an. Beim Zersetzen der isatinsauren Salze durch eine stärkere Säure zerfällt gewöhnlich die Isatinsäure wieder in Isatin und Wasser; dagegen lässt sich die Isatinsäure als solche aus dem isatinsauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abscheiden, und stellt dann beim Abdampfen unter der Luftpumpe ein weisses Pulver dar.

Das Chlorisatin, Bichlorisatin, Bromisatin etc. bilden durchaus auf dieselbe Weise, bei Gegenwart von Alkalien, durch Wasseraufnahme Säuren von ganz analogen Eigenschaften wie die Isatinsäure, so die Chlorisatinsäure, Bichlorisatinsäure etc.

Wird feingepulvertes Indigblau in eine concentrirte heisse Kalilauge eingetragen, so löst es sich mit dunkelrother Farbe und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer braunen Masse. Diese enthält nach Fritzsche die Kalisalze zweier neuer Säuren, der Chrysanilsäure (nach Gerhardt nur ein Gemenge) und der Anthranilsäure. Durch Eintragen von Manganhyperoxyd

in die angeführte Aetzlauge geht alle Chrysanilsäure in Anthranilsäure über. ($C^{16}H^5NO^2 + 4\ MnO^2 + 2\ HO = C^{14}H^7NO^4 + 2\ CO^2 + 4\ MnO$). Diese Säure krystallisirt in gelblich weissen glänzenden Blättchen, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie lässt sich in weissen, der Benzoësäure ähnlichen, Nadeln sublimiren. Durch Destillation mit Kalk oder auch allein mit Glaspulver zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin. Laurent und Gerhardt betrachten sie desshalb als Carbanilidsäure (auch Carbanilsäure):

$$(C^{12}H^6N + CO) + CO^2 + HO$$

Carbanilid + Kohlensäure und Wasser.

Sie liesse sich als wasserfreies doppeltkohlensaures Anilin ansehen:

$$C^{12}H^7N + 2\ CO^2.$$

Chancel hat aus seinem Seite 385 besprochenen Carbanilamid oder Anilinharnstoff (welcher Körper durch Schwefelammonium aus Nitrobenzamid entsteht) durch Kochen mit concentrirter Kalilauge und nachherigen Zusatz von $\bar{A}$ die Carbanilsäure in gelben Nadeln abgeschieden.

Das Isatin liefert bei der Destillation mit Kalihydrat natürlich ebenfalls Anilin; das Chlorisatin gibt bei derselben Operation Chloranilin, das Bromisatin Bromanilin etc.

Wird Indigotin mit Kalihydrat bis 300⁰ erhitzt, so entsteht salicylsaures Kali, vermuthlich indem die Anthranilsäure unter Aufnahme von 2 At. HO in Salicylsäure und Ammoniak zersetzt wird: $C^{14}H^7NO^4 + 2\ HO = C^{14}H^6O^6 + NH^3$.

c. Ammoniak erzeugt mit Isatin eine ganze Reihe von Produkten, die hauptsächlich von Laurent erforscht wurden. Zuerst bildet sich Isatinammoniak und isatinsaures Ammoniak (wie bei den fixen Alkalien). Dann aber treten merkwürdige Substitutionen auf, in welchen sich die Hälfte oder ein Viertel des O-Gehalts im Isatin ersetzt findet durch Imid, Amid oder beide zugleich. Es sollen nur einige Beispiele aufgeführt werden:

Amasatin $= C^{16}H^5NO^3$, also $=$ (Isatin — 1O) $+ NH^2$
NH^2

Imasatin $C^{16}H^5NO^3$, also (Isatin — 1O) $+$ NH.
NH

Imesatin $C^{16}H^5NO^2$, also (Isatin — 2O) $+$ 2 NH.
2 NH

Die Isamsäure (oder Imasatinsäure) ist eine Verbindung von 2 At. Isatin mit 1 Aeq. Ammoniak und krystallisirt in prächtigen, dem Quecksilberjodid ähnlichen Flittern. — Die Chlor- und Bromsubstitute des Isatins geben mit Ammoniak ganz ähnliche, Amid oder Imid enthaltende Verbindungen, so Chloramasatin, Bromimesatin etc.

d. Die schwefligte Säure wirkt für sich nicht verändernd auf das Isatin; allein bei Gegenwart von Alkalien liefert sie mit letzterem eine gepaarte Säure, isatinschweflige Säure, deren Salze folgende Zusammensetzung zeigen: $C^{16}H^5NO^4 + 2\ SO^2 + MO$. Ganz übereinstimmende Verbindungen bilden die Chlor- und Bromsubstitute des Isatins, natürlich mit Beibehaltung der sie substituirenden Elemente; so existiren Bibromisatin-schwefligsaure Salze von der Formel: $C^{16}H^3NO^4 + 2\ SO^2 + MO$. — Diese, schweflige Säure enthaltenden,
Br^2
Paarungen existiren aber nur in Verbindung mit Basen; die Säuren für sich sind

nicht bekannt. Das isatinschwefligsaure Kali bildet schwach gelbgefärbte sehr glänzende Blättchen, ist leicht in Wasser löslich, und wird beim Erhitzen dunkler, zuletzt roth. —

e. *Schwefelwasserstoff* und *Ammoniumsulfhydrat* (sogenanntes Schwefelammonium) lassen aus Isatin wiederum sehr mannigfaltige und eigenthümliche Körper hervorgehen, deren genaue Erforschung übrigens — wegen der grossen Zahl von Produkten, die oft in einer Reaction erzeugt werden, wegen der Aehnlichkeit derselben unter einander rücksichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse, und namentlich wegen ihrer sehr allgemeinen Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether — ganz besondere Schwierigkeiten darbietet.

Häufig treffen wir bei diesen Umsetzungsprodukten, ähnlich den Veränderungen des Chinons (s. S. 336), die constante *Atomgruppe*, die sich mit H etc. verbindet oder Substitutionen erleidet, *vervielfacht*, vorzüglich verdoppelt, wie aus nachstehenden von *Laurent* gegebenen Formeln hervorgeht:

$$\left.\begin{array}{r}\text{Isatin} + 2\,SH \\ C^{16}H^5NO^4 + 2\,SH\end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{Sulfesatyd und 2 Wasser} \\ C^{16}H^5NO^2S^2 + 2\,HO.\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{r}2\ \text{Isatin} + 2\,SH \\ C^{32}H^{10}N^2O^8 + 2\,SH\end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{Isatyd und 2 Schwefel} \\ C^{32}H^{12}N^2O^8 + 2\,S\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{r}2\ \text{Isatin} + 10\,SH \\ C^{32}H^{10}N^2O^8 + 10\,SH\end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{Quadrisulfesatyd} + 8\,HO + 2\,S. \\ C^{32}H^{12}N^2S^8 + 8\,HO + 2\,S.\end{array}$$

Das *Isatyd* lässt sich betrachten als ein *Isatinhydrür*, gerade wie das Indigweiss als eine Wasserstoffverbindung des Indigblaus; nur ist in dem Isatyd die Gesammtzahl der Atome verdoppelt. *Berzelius* betrachtet Indigblau und Isatin als die verschiedenen Oxyde desselben Radikals, des Indên; dagegen Indigweiss und Isatyd als die, in ähnlicher Art unter einander verschiedenen, Oxyde eines H-reicheren Radikals, Isatên:

$$\begin{array}{ll}\text{Indigblau} = \text{Indên} + 2\,O & \text{Indigweiss} = \text{Isatên} + 2\,O \\ \text{Isatin} = \text{Indên} + 4\,O & \text{Isatyd} = \text{Isatên} + 4\,O \\ \text{Indên} = C^{16}H^5N. & \text{Isatên} = C^{16}H^6N.\end{array}$$

Das *Isatyd* ist ein hellgraues, dem Indigweiss ähnliches, krystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in heissem Alkohol oder Aether. Durch Erhitzen schmilzt es unter Farbenveränderung, wird braunroth und in Weingeist leicht löslich. Bei stärkerer Hitze wird es verkohlt.

Das *Sulfesatyd* ist ein einfaches Isatin, in welchem 2 At. O durch 2 S sich vertreten finden. Man bereitet es, indem man in eine heiss gesättigte alkoholische Isatinlösung Schwefelwasserstoff einleitet, und die erkaltete und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit in Wasser giesst, worin das Sulfesatyd als gelbgraue Masse niederfällt. Durch Behandlung mit Kali lässt sich ihm ein Atom Schwefel entziehen und durch 1 O ersetzen, wodurch das *Sulfesatyd* $C^{16}H^5NO^3S$ entsteht. Neben letzterem wird noch ein schön *rosafarbiger* krystallinischer Körper durch Kali aus dem Sulfesatyd gebildet, welcher den Namen Indin bekommen hat.

Das *Indin* besteht aus $C^{32}H^{10}N^2O^4$, ist also dem Indigblau polymer, indem seine Formel gerade das Doppelte von der des letzteren beträgt. (Früher hielt man es für eine dem Indigweiss isomere Materie). Wird Indin, Isatyd oder Sulfesatyd

mit Kalilösung erhitzt, so bildet sich das Hydrindin, welches aus 2 Indin + 2 HO zusammengesetzt ist; in ihm ist also die constante Atomgruppe der Isatinreihe vervierfacht: $C^{64}H^{22}N^{4}O^{10}$. Es ist eine gelbe, krystallinische Substanz, welche mit Kali ein weisses Salz liefert. — Durch Salpetersäure wird aus Indin, sowie aus Hydrindin ein schön violettes Substitutionsprodukt gebildet, das Nitrindin.

Berzelius nimmt in diesen verschiedenen Materien neue ternäre Radikale an, welche er nach den auffallenden Farben ihrer wichtigsten Verbindungen benennt; so betrachtet er das Indin von Laurent als das Oxyd eines Radikals Rosindên, das Hydrindin als das Oxyd eines Radikals Xanthindên etc.

Ein interessantes Umänderungsprodukt des Indins (durch Kali) ist noch das ihm und dem Indigblau polymere Flavindin von Laurent, ein blassgelbes krystallinisches Pulver, welches mit 2 At. HO ebenfalls eine Säure, die Flavindinsäure, und mit Chlor zwei Substitute erzeugt. — Wir übergehen die weiteren H-Verbindungen und Schwefelsubstitute aus dieser, dem Anscheine nach beinahe unerschöpflichen, Quelle neuer Verbindungen.

f. Durch Salpetersäure wird, bei kürzerer Einwirkung in verdünnter Form, zuerst aus Indigblau Isatin durch reine Oxydation erzeugt; dauert ihre Wirkung länger an, so bildet sich die Anilsäure (Indigotinsäure), welche identisch ist mit der aus Salicin oder Salicinkörpern erzeugten Nitrosäure und desshalb auch Nitrosalicinsäure heisst. Sie krystallisirt in schönen, gelblich weissen Prismen, welche schmelzbar und flüchtig sind; ihre Formel ist: $C^{14}H^{4}NO^{9} + HO$. Durch die mässige Einwirkung von Salpetersäure auf das Oel der Gaultheria (siehe S. 257) wird das anilsaure Methyloxyd gewonnen, welches krystallisirbar ist. — Also auch hier wieder eine innige Beziehung zwischen der Indigoreihe und der Salicylreihe.

Durch sehr weitgehende Umänderung vermittelst Salpetersäure erzeugen sich aus Indigo: Isatin und Anilsäure, zuletzt Kleesäure und Pikrinsalpetersäure (auch Nitrophenissäure), von welcher bei den Phenylverbindungen Seite 261 ausführlicher gehandelt wurde.

2. Die Blüthenfarbstoffe.

Unsere Kenntnisse über die so schönen und mannigfaltigen Pigmente der Blüthen sind im höchsten Grade unbefriedigend, und es können dieselben in wenigen Sätzen zusammengefasst werden. So lange die Blumenblätter noch in der Blüthenknospe eingeschlossen sind, sind sie häufig grün und erlangen dann erst auf den Einfluss des Lichts allmählig ihre eigenthümlichen Färbungen. In anderen Fällen entwickeln sich die Farben der Blüthenhüllen aus anfänglich weissen Blumenblättern, die bloss desshalb weiss erscheinen, weil sie kein Blattgrün führen, also ungefärbt sind. Zuweilen treten auch schon in der Knospe eigenthümliche Färbungen auf.

Die verschiedenen Pigmente der Blüthenhüllen sind immer von sehr vergänglicher Art, und daher im Allgemeinen für die Färberei ohne allen Belang. Ein Theil von ihnen, namentlich die blauen und häufig auch die rothen Farbstoffe, ist mehr extraktiver Art, d. h. in Wasser löslich; andere, z. B. die gelben, sind in der grossen Mehrzahl harzartig, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich. Von der Elementarzusammensetzung dieser

Farbstoffe ist nichts bekannt, mit Ausnahme vom Saflor, den wir für sich betrachten werden.

Man kann kaum behaupten, dass einzelne dieser Pigmente nachweisbar in einander übergehen, da die Orte ihres Auftretens und ihrer Ablagerung wenigstens bei vielen Blüthen sicher verschieden sind. Die gelben Farben kommen mehr in den tieferen Zellschichten der Blumenblätter vor und wohl meist in ungelöster, körniger Form; bei ihnen ist die Entstehung aus dem später zu betrachtenden Blattgrün anatomisch und chemisch nicht ganz unwahrscheinlich. Die rothen und blauen Farbstoffe dagegen finden sich mehr in den äusseren, oberflächlichen Zellschichten, und wohl gewöhnlich in wässeriger Lösung, als gefärbter Zellsaft. Doch sind auch rothe Pigmente bekannt, die harzartiger Natur sind und sich auch rücksichtlich ihres Ablagerungsortes an die gelben anschliessen.

Die Ansicht von Marquart, dass das Blüthenblau (Anthokyan) aus dem Blattgrün durch Wasserentziehung, und das Blüthengelb ebendaraus durch Wasseraufnahme entstehen solle, lässt sich nicht nur nicht beweisen, sondern sogar, namentlich durch anatomische Untersuchungen über den Ort des Vorkommens dieser Farbstoffe, widerlegen.

Noch weniger begründet scheint die von Décandolle und Schübler sowie von Macaire versuchte Aufstellung zweier wesentlich verschiedener Farbenreihen unter den Blüthenfarben: von diesen sollte die eine, xanthische Reihe, die gelben Farben in ihren Nuancen und in gewissen Uebergängen zu Roth einschliessen, die andere sogenannte kyanische, die blauen Blüthen sammt deren Uebergängen in andere Arten von Weiss und Roth in sich begreifen. Die xanthische Reihe sollte durch Oxydation, die cyanische durch Desoxydation aus dem Blattgrün hervorgehen. Dagegen sollte die gelbe Reihe nie in die Blaue und diese nie in jene übergehen können. Diese ganze Theorie ist jetzt chemisch und pflanzenanatomisch als eine durchaus verfehlte und unhaltbare nachgewiesen.

So sehr man zugestehen muss, dass offenbar zwischen den blauen und gewissen rothen Blüthen-Farbstoffen eine entschiedene Verwandtschaft stattfindet, sowohl in den Eigenschaften als im Vorkommen, und in der Geneigtheit bei derselben Species mit einander abzuwechseln, so ist man doch nicht berechtigt, die rothen Blüthen durch Säurebildnng aus den blauen oder die letzteren durch Alkalizutritt aus den rothen herzuleiten. Im Gegentheil lehrt die Erfahrung gewöhnlich, dass rothe Blumenblätter durch Alkali nicht verändert oder grün, aber nicht blau werden.

Sowie die Blumenblätter und die Blüthenhüllen überhaupt nicht grün gefärbt sind, oder ihre grüne Farbe verlieren, so hauchen sie bei Tag und Nacht Kohlensäure aus und absorbiren Sauerstoff. Die grünen Blüthenhüllen verhalten sich in Betreff der Respiration wie die Vegetationsblätter. — Die Ursache des Leuchtens gewisser Blüthen bei Nacht ist nicht bekannt; man hat es durch chemische und elektrische Vorgänge erklären, ja sogar als eine optische Täuschung deuten wollen.

3. Der Saflor.

Der Saflor, der aus den Blüthen von *Carthamus tinctorius* besteht und eines der schönsten, geschätztesten, aber leider höchst wenig dauerhaften Färbe-

materialien darstellt, enthält zwei Pigmente, ein rothes und ein gelbes. Die Saflorpflanze stammt aus Aegypten, wird aber auch in Ostindien und in Südeuropa kultivirt. Die kaum aufgeblühte Pflanze ist am reichsten an Farbstoff.

Man stellt das Saflorgelb dadurch dar, dass man die Blüthen mit Wasser erschöpfend auszieht, die Lösung mit Essigsäure ansäuert und nachher mit überschüssiger Bleizuckerlösung versetzt. Der alsbald entstehende weisse Niederschlag enthält Verbindungen von Bleioxyd mit Gummi und Proteïnstoffen, während die Verbindung des Saflorgelbs mit Bleioxyd in der Essigsäure gelöst bleibt, durch Ammoniakzusatz aber als ein orangefarbener Niederschlag erhalten werden kann. Derselbe wird ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei der Luftzutritt möglichst abgehalten werden muss.

Das Saflorgelb gibt uns das immerhin seltene Beispiel einer gelben Blüthenfarbe, die zu den extraktiven gehört, und dadurch noch eine besondere Aehnlichkeit mit den eigentlichen Extraktivstoffen an den Tag legt, dass ihre wässerige Lösung an der Luft sich sehr schnell bräunt und ein Apothema (s. S. 298) niederfallen lässt. — Das Saflorgelb besteht aus $C^{24}H^{15}O^{15}$ (in seiner Bleioxydverbindung). Seine oxydirte, braune Modifikation aus $C^{24}H^{12}O^{13}$. Schlieper. Die Oxydation geht demnach hier bloss durch Austreten von 2 At. Wasser und 1 At. H vor sich, während Saussure bei der Bräunung der Extraktivmaterien immer eine Kohlensäure-Entwicklung wahrgenommen haben will.

Das Saflorroth, Carthamin (auch Carthaminsäure), bereitet man aus Saflor, indem man denselben durch Auswaschen mit Wasser von dem Saflorgelb befreit, und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron einige Stunden stehen lässt. Das Saflorroth wird hiedurch vollständig in Lösung gebracht: letztere gibt, nahezu mit Essigsäure neutralisirt, an eingetauchte reine Baumwolle das rothe Pigment ab, das sich demnach auch als subjectiver Farbstoff ansehen lässt. Aus der ausgewaschenen rothen Baumwolle lässt sich das Carthamin durch Sodalösung wieder auflösen und hernach durch Citronensäure im reinen Zustand niederschlagen.

Feucht bildet es eine schleimige, schön karmoisinrothe Masse, die in dünnen Lagen getrocknet einen kantharidenähnlichen grünen Metallglanz und in Lösungen eine herrliche rothe Farbe zeigt, so dass das Carthamin zu den schönsten Substanzen der organischen Chemie gehört. Krystallinisch ist es noch nicht erhalten worden; überdiess ist es ungemein zu Veränderungen (durch Oxydation) geneigt. Es besteht aus $C^{14}H^{8}O^{7}$. In Wasser ist es kaum löslich, viel leichter in warmem Alkohol. Durch Kochen mit letzterem wird es oxydirt und gelblich; auch seine alkalischen Lösungen befinden sich in einer fortwährenden schnellen Zersetzung, so dass es zu den unbeständigsten Materien zu rechnen ist.

Döbereiner wollte eine farblose krystallinische Verbindung des Carthamins mit Natron dargestellt haben; die Existenz einer solchen ist an sich unwahrscheinlich, und überdiess von Schlieper widerlegt. Die Angaben Preisser's über ein darstellbares Chromogen des Saflorroths sind durchaus irrig. — Der durch Kochen von Carthamin mit Alkohol erhaltene gelbe Körper besteht aus $C^{14}H^{7}O^{9}$, der durch Oxydation unter Einfluss von Alkali bereitete aus $2\,(C^{14}H^{8}O^{7}) + HO + O$. Schlieper.

Man bedient sich des Carthamins zur Erzeugung von brillantem Rosenroth auf Baumwolle und Seide, wo es aber durch das Sonnenlicht und die Luft sehr schnell verschiesst. Zum Färben der Schaafwolle wird es nicht verwandt. Die flüssige Schminke (*rouge vert*) und die rothen Schminkblätter (*rouge en feuille*) enthalten wesentlich Carthamin (Dumas).

4. Polychroit, Crocin.

Der Farbstoff der Narben von *Crocus sativus* oder des Safrans, Polychroit genannt, ist stets von einem gelben ätherischen Oele begleitet, dessen völlige Abscheidung davon sehr schwierig ist. Im ganz reinen Zustande soll er prächtig scharlachroth, geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack seyn. Er löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, und wird durch das Sonnenlicht ebenfalls schnell zerstört (daher die *Tinctura opii crocata* am besten im Dunkeln aufbewahrt wird). Es wird behauptet, dass dieser Farbstoff N enthalte, doch ist seine Zusammensetzung nicht bekannt. Eben so wenig ist ermittelt, ob er, oder, was ungleich wahrscheinlicher ist, das ätherische Oel hauptsächlich die Wirkungen des Safrans auf den Organismus vermittelt. Durch Mineralsäuren geht er in verschiedene Färbungen über, daher der Name (*πολυς*, viel, und *χροα*, Farbe).

5. Der Krapp oder die Färberröthe.

Der Krapp, unstreitig eines der allerwerthvollsten Färbematerialien, dessen Anbau in manchen Gegenden einen wichtigen Theil der Landwirthschaft ausmacht, ist die Wurzel der *Rubia tinctorum* und zum Theil der ostindischen *Rubia mungista*. Er wird theils in der Levante, theils in Frankreich (Elsass und Avignon) und in Holland (Seeland) kultivirt. Die mehrjährige Wurzel wird stark getrocknet, mechanisch von anhängenden Unreinigkeiten und der Epidermis befreit und gemahlen.

Nach Decaisne enthält die lebende und unversehrte Krappwurzel nur eine gelbliche klare Flüssigkeit, worin die Chromogene der Krappfarbstoffe gelöst sind; erst beim Tode der Pflanze und beim Verletzen der Wurzel trübt sich diese Flüssigkeit und nimmt (offenbar durch O-Einwirkung) eine röthliche Färbung an, welche daher in der getrockneten Wurzel angetroffen wird. Decaisne glaubt ferner die Umwandlung von Blattgrün in Krappfarbstoff nachgewiesen zu haben [1]). — In der getrockneten Krappwurzel sind nach den Versuchen von Robiquet, die später von Schunk bestätigt wurden, die Krappfarbstoffe, und namentlich der wichtigste derselben: das Alizarin, schon fertig gebildet anzutreffen. Nach den allerneuesten vorläufigen Notizen (von Rochleder) findet sich im Krapp eine gelbe krystallisirte Säure $C^{72}H^{40}O^{40}$, deren wässerige Lösung durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren sich in Zucker und Alizarin spaltet:

$$C^{72}H^{40}O^{40} = \underbrace{C^{60}H^{30}O^{30}}_{\text{3 At. Alizarin}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Zucker.}}$$

Die chemische Literatur über den Krapp ist wegen dessen hoher technischer Wichtigkeit eine sehr umfangreiche und wurde erst in der neuesten Zeit wieder durch fünf weitere Arbeiten von Schiel, Debus, Higgin, Schunk, endlich von Wolff und Strecker noch vermehrt. Wir werden im Nachstehenden

[1]) Mulder's physiologische Chemie, Seite 293.

vorzüglich die Ergebnisse der neuesten Untersuchungen der letztgenannten Chemiker mittheilen.

Der Krapp enthält neben gelben oder orangefarbenen Farbstoffen, welche in der Färberei keine irgend bedeutende Rolle spielen, in der That zwei rothe Pigmente, welche von verschiedenen Chemikern in verschiedenen Zuständen der Reinheit dargestellt und mit verschiedenen Namen bezeichnet wurden, nämlich: a) Krapproth (Runge), *matière colorante* (Persoz), Lizarsäure (Debus) und Alizarin (Schunk).

b) Purpurin (Colin), Krapppurpur (Runge), Oxylizarinsäure (Debus).

Wir betrachten zuerst das Alizarin oder die Lizarsäure:

Die Reindarstellung des Alizarins ist schwierig und umständlich. Die Krappwurzel wird zuerst mit Wasser ausgekocht, und aus dem Dekokt das Gemenge von Farbstoffen mit Schwefelsäure ausgefällt. Der gewaschene feuchte Niederschlag wird mit einer conc. Lösung von salzsaurer Thonerde gekocht, wobei die Pigmente sich lösen und braune Materien zurückbleiben. Aus dem Filtrat werden durch etwas Salzsäure feuerrothe Flocken von Alizarin mit etwas Purpurin gefällt; diese werden in Alkohol gelöst und mit frisch gefällter Thonerde zusammengebracht, welche sich mit beiden Pigmenten vereinigt. Kocht man diesen Lack mit einer conc. Sodalösung, so löst sich das Purpurin mit tiefrother Farbe, während das Alizarin mit Al^2O^3 verbunden zurückbleibt; durch Aether können aus diesem Rückstande noch Harze gelöst werden, dann wird durch ClH der Alizarinlack zersetzt, das abgeschiedene Alizarin filtrirt und ausgewaschen, und aus kochendem Weingeist mehrmals umkrystallisirt.

Das Alizarin krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in langen, durchsichtigen wasserfreien morgenrothen Nadeln oder Säulen, welche beim Erhitzen schmelzen und in gelben Dämpfen sich verflüchtigen; letztere verdichten sich zu orangefarbenen Krystallen. Das wasserhaltige Alizarin bildet gelbe, dem Musivgold ähnliche Schüppchen. Schon unter 100⁰ verliert es dann sein Krystallwasser, wird dadurch undurchsichtig und dunkelroth. Selbst in kochendem Alkohol und Wasser löst sich nur wenig Alizarin, und zwar mit gelber Farbe auf. Durch Salzsäure wird es nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe und wird daraus durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder niedergeschlagen. Kaustische Alkalien lösen es mit prächtiger Purpurfarbe bei durchfallendem Licht (mit rein blauer Farbe bei reflektirtem Licht); seine ammoniakalische Lösung liefert mit Chlorbarium und Chlorcalcium blaue oder purpurfarbene Niederschläge, welche beim Trocknen nahezu schwarz werden und dann durch Reiben mit harten Körpern einen gelben metallischen Strich zeigen. Die Lösung in kohlensauren Alkalien zeigt die Farbe der Orseille (s. S. 477). Seine Thonerdeverbindung ist röthlich und wird durch Kali (ohne Zersetzung) purpurfarben. Nach Schunk wird es durch eine Auflösung von Zinnoxydul in Kali reduzirt; sein Chromogen ist aber nicht näher untersucht worden. Ein Hauptcharakter des Alizarins ist noch seine Unlöslichkeit in kalter Alaunlösung.

Durch Kochen eines gebeizten Zeuges mit Alizarin und Wasser erhält das Zeug eine noch reinere, schönere Farbe, als beim gewöhnlichen Färben mit Krapp. Doch geht auch dem Purpurin die Eigenschaft, mit gebeizten Zeugen schöne und dauerhafte Farben zu geben, nicht ab (Wolff und Strecker).

Das krystallisirte wasserhaltige Alizarin besteht aus $C^{20}H^6O^6 + 4$ aq. (nach Schunk dagegen aus $C^{14}H^5O^4 + 3$ aq., wo sich seine Formel der $\overline{Bz}$ ausserordentlich nähern würde). Seine Kalkverbindung ist $2(C^{20}H^6O^6 + 3\,CaO + 3\,HO)$. (Debus fand in der wasserfreien Lizarsäure $C^{30}H^8O^7$). — Das Alizarin hat nur schwach saure Eigenschaften, aber eine besondere Verwandtschaft zu den alkalischen Erden.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alizarin aufgelöst und in eine neue Säure, die Alizarinsäure, umgewandelt. Diese besteht aus $C^{16}H^4O^6 + 2$ aq. und ist mit der Phthalinsäure identisch (Gerhardt und Laurent). Sie entsteht aus Alizarin, indem diesem 4 C entzogen und 2 O zugefügt werden; der C tritt wahrscheinlich als Oxalsäure aus, welche neben der Alizarinsäure auftritt.

$$\underbrace{C^{20}H^6O^6}_{\text{Alizarin}} + 2\,HO + O^8 = \underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Phthalsäurehydrat}} + \underbrace{2\,C^2O^3}_{+\,2\,(\overline{O})} + 2\text{ aq.}$$

Die Eigenschaften der Phthalsäure sind schon pag. 274 beschrieben worden; wir haben an derselben Stelle auch auf den nahen Zusammenhang zwischen sonstigen Produkten aus Naphthalin und Alizarin hingewiesen. Die Chlornaphthalinsäure ist nämlich einfach gechlortes Alizarin:

$$\text{Alizarin: } C^{20}H^6O^6. \quad \text{Chlornaphthalinsäure } C^{20}\begin{matrix}H^5\\Cl\end{matrix}O^6.$$

Dass diese in den Formeln ausgedrückte Uebereinstimmung keine blosse Metamerie ist, ergibt sich aus der Identität der Eigenschaften und Zersetzungsprodukte des einfach gechlorten Alizarins und der Chlornaphthalinsäure. Der aus beiden Quellen erhaltene Körper ist nämlich gelb, in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 200°. Seine Metalloxydverbindungen besitzen gelbe bis hochrothe Farben. Von Kalilauge wird die Chlornaphthalinsäure mit tiefrother Farbe gelöst und scheidet aus der conc. Lösung ein krystallinisches karmoisinrothes Salz ab von der Formel: $C^{20}H^5ClO^6 + KO$. — Die aus Naphthalin bereitete Chlornaphthalinsäure gibt mit NO^5 ebenso Phthalsäure, wie das Alizarin und Chloralizarin. Dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, in der Chlornaphthalinsäure durch Kaliumamalgam oder durch Elektricität das Atom Cl durch H wieder zu ersetzen und so Alizarin aus Naphthalinverbindungen zu erzeugen (Wolff und Strecker).

Das Purpurin (Oxylizarinsäure von Debus).

Dieser zweite rothe Farbstoff des Krapps lässt sich rein gewinnen, wenn man Krapp mit Hefe und Wasser angerührt an einem warmen Orte gähren lässt, dann mit conc. Alaunlösung auskocht; aus dieser scheiden sich theils beim Erkalten, theils noch auf Zusatz von Schwefelsäure rothe Flocken aus, welche, durch Auskochen mit Salzsäure von Thonerde befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, das Purpurin darstellen.

Das Purpurin krystallisirt ebenfalls in rothen oder orangefarbenen Nadeln; letztere verlieren bei 100° ihr Krystallwasser und werden roth. Es ist in Wasser leichter löslich als das Alizarin. Die Farbe seiner Kalilösung ist kirschroth, ohne den blauen, für Alizarin charakteristischen Schein. Mit alkalischen Erdsalzen liefert seine ammoniakalische Lösung purpurfarbene Niederschläge. Bei Färbeversuchen lieferte es auf geöltem und gebeiztem Garn ein feuriges Türkisch-

roth. Das wasserhaltige Purpurin besteht aus $C^{18}H^{6}O^{6} + HO$ nach Wolff und Strecker (aus $C^{15}H^{5}O^{5} + HO$ Debus). Es enthält also 2 At. C weniger als Alizarin. Es scheint durch Oxydationsmittel möglich, Alizarin in Purpurin überzuführen. Durch Gährung des Krapps wird alles Alizarin zerstört, und wie es scheint, in Purpurin verwandelt. Mit Salpetersäure liefert das Purpurin ebenfalls Phthalinsäure und Oxalsäure.

Ein weiterer, aber an sich für die Technik unwichtiger, Farbstoff des Krapps ist das Rubiacin (im unreinen Zustande Runge's Krapporange). Es krystallisirt in schönen, glänzenden gelben Tafeln oder Nadeln, die einen Schein in's Grüne zeigen und sich vollständig sublimiren lassen. In kochendem Wasser oder Weingeist löst es sich etwas (mit gelber Farbe), in Alkalien mit Purpurfarbe, und wird aus der letzteren Lösung durch Säuren in gelben Flocken ausgefüllt. — Gebeizte Zeuge nehmen aus einer Rubiacinlösung so wenig Pigment auf, dass dasselbe für die Färberei nicht in Anschlag gebracht werden kann. Es scheint in der Krappwurzel in einer löslichen Kalkverbindung enthalten zu seyn. (Schunk.)

Das Rubiacin, das aus $C^{31}H^{9}O^{10}$ besteht, wird durch Sieden mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd zu Rubiacinsäure oxydirt. Diese stellt ein citrongelbes, nicht krystallinisches Pulver dar, schwerlöslich in Wasser und Alkohol, und liefert ein ziegelrothes Kalisalz. Die Formel ihrer Salze ist $C^{31}H^{7}O^{15} + MO$.

Ausser dem Alizarin, Purpurin und Rubiacin findet sich im Krapp noch ein gelbes, bis jetzt aber noch nicht im reinen Zustand dargestelltes Pigment, das Xanthin, das eine grosse Neigung hat, durch Oxydation sich in einen braunen, harzartigen Körper zu verwandeln. Sonst enthält jene Wurzel noch einen Bitterstoff (Rubian), Pektinsäure, Zucker, mehrere Harze, organischsaure Salze, natürlich neben Holzfaser und Proteïnstoffen etc.

Rücksichtlich des Färbens mit Krapp ergeben sich folgende Schlüsse: Alizarin und Purpurin sind die einzigen Farbstoffe der Färberröthe, deren Befestigung auf der Faser wünschenswerth erscheint, da die übrigen Pigmente des Krapps der Faser in keiner Weise die verlangte rothe Farbe (sog. Türkisch-Roth) verleihen. [1]) Es ist eine durch alte Erfahrung wohl constatirte Thatsache, dass man schöne und dauerhafte Farben mit Krapp nur dann erzielen kann, wenn in der Wurzel selbst eine gewisse Menge Kalk vorhanden ist, oder eine solche während des Färbeprocesses beigefügt wird. Die Erklärung dieser Wirkung des Kalks wird nun dahin versucht, dass derselbe das Rubiacin, die Pektinsäure und andere Krappbestandtheile binde, und dadurch verhindere, dass diese Materien anstatt des schwächeren Alizarins und Purpurins sich mit den Beizmitteln der Faser vereinigen. Sind dieselben an die stärkere Basis Kalk gebunden, so bleiben für die rothen Pigmente die schwächeren Basen, z. B. Thonerde, übrig, welche gerade die Beizmittel ausmachen. — Das Xanthin oxydirt sich beim Färbeprocess zu einer braunen harzartigen Masse, die von dem gefärbten Zeug durch siedende Seifenbrühe sich entfernen lässt. Gegohrener Krapp scheint dess-

---

[1]) Ganz entgegengesetzt behauptet Higgin, dass auch das Rubiacin und Xanthin wesentlich dabei mitwirken. Er lässt das Rubiacin aus Xanthin, und das Alizarin aus Rubiacin durch eine Art Gährung hervorgehen.

halb so geschätzt zu seyn, weil in ihm alles Alizarin in Purpurin umgewandelt ist und desshalb sich ein feurigeres Türkisch-Roth daraus erzielen lässt.

Garancin ist ein Krapp-Präparat, welches durch Behandlung der Färberröthe mit Schwefelsäure bereitet wird, worauf man mit kaltem Wasser die freie Säure wegwascht. Es besitzt ein stärkeres Färbevermögen als der Krapp selbst, was man früher daraus herleiten wollte, dass die heisse verdünnte Schwefelsäure die anderen Substanzen des Krapps, ausser dem Alizarin, zerstöre und namentlich durch Verkohlung der Zellen, in welchen der Farbstoff eingeschlossen sey, dessen Extraction erleichtere. Schunk zweifelt an der Richtigkeit dieser Erklärung, indem es ihm auch mit so verdünnter Säure, dass an eine Verkohlung nicht zu denken war, gelang, Garancin zu erhalten. Nur das Xanthin wird dabei in eine dunkle Materie verwandelt, hauptsächlich aber werden die Kalk- und Bittererde-Verbindungen des Alizarins (und Purpurins) zersetzt, und diese sind im freien Zustande weit geneigter, sich auf den gebeizten Zeugen zu fixiren.

Offenbar ist die Theorie eine ganz andere bei der von Robiquet und Colin vorgeschlagenen Darstellungsmethode des Alizarins, wobei man den Krapp mit $^2/_3$ seines Gewichts Vitriolöl vorsichtig mischt, die hier wirklich verkohlte Masse mit Wasser auswascht, und das der Zerstörung entgangene Alizarin aus der Kohle mit siedendem Alkohol auszieht. — Schon zum Färben einmal gebrauchter Krapp lässt sich durch Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure und nachheriges Entfernen der Säure durch Wasser, wie das Garancin aus frischem Krapp, benützen, und heisst dann Garanceux; natürlich ist dieses aber ärmer an rothem Pigment als das Garancin.

Bei der Türkisch-Roth-Färberei spielt ein Zufügen von fettem Oel unter den vorbereitenden Operationen (Behandeln mit Pottasche, Schaafmist, Alaun etc.) eine noch nicht völlig aufgeklärte wichtige Rolle; es trägt der Erfahrung nach dazu bei, dass das Zeug nachher mehr Farbstoff aufnimmt, und die aufgenommene Farbe ein grösseres Feuer zeigt. — Man bedient sich aber des Krapps nicht allein zum Rothfärben, sondern häufig auch zur Erzeugung von zusammengesetzten oder Mischfarben, indem man den ersteren zugleich mit anderen Färbematerialien, mit farbigen Beizmitteln etc. anwendet.

Der Krapplack scheint für die Oelmalerei dauerhaftere Farben zu liefern als der Karmin, hat aber nicht dessen Glanz und Feuer. Uebrigens werden neuerer Zeit in Paris Sorten von Krapplack verfertigt (so der Lack von Gobert), welche mit dem Karminlack auch in Bezug auf letztere Eigenschaften die Vergleichung aushalten. Das Detail ihrer Bereitung ist Geheimniss. Gewöhnlichen Krapplack bereitet man durch Auskochen der Färberröthe mit Wasser und Alaun, und nachheriges Fällen der Abkochung mit Soda oder Boraxlösung.

Der Krappfarbstoff hat eine besondere Verwandtschaft zur Knochenerde und geht bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe in die Knochen derselben über, die dadurch eine röthliche Färbung erhalten, welche einige Zeit nach Aufhören solcher Fütterung sich allmählig wieder verliert. Wenn man eine salzsaure Lösung der phosphorsauren Erden aus Knochen bereitet, diese mit einem Krappdekokt und nachher mit Ammoniak versetzt, so erhält man einen Niederschlag von ganz ähnlicher Farbe, wie jene durch Krappfütterung gewonnenen rothen Knochen.

6. Morindagelb $C^{28}H^{15}O^{15}$.

In der Wurzel von Morinda *citrifolia* (Ostindien, sogenanntes Soranjee) findet sich das Morindin, welches in gelben feinen Nadeln krystallisirt, in

heissem Wasser und Alkohol leicht, im Aether nicht löslich ist. Alkalien färben es orangeroth, conc. Schwefelsäure purpurroth. Die Morindinlösungen geben mit Bleiessig einen scharlachrothen, mit alkalischen Erden einen rothen Niederschlag. Beim Erhitzen entwickelt das Morindin einen rothen Dampf, welcher sich zu schönen rothen Nadeln verdichtet (Analogie mit Alizarin; die Morinda gehört auch in dieselbe botanische Familie wie Rubia). Mit den gewöhnlichen Beizen gibt es keine brauchbare Färbung; aber der für Türkisch-Roth gebeizte Zeug nimmt damit eine braunrothe Farbe an, die nicht schön, aber ächt ist.

Die rothen Krystalle, welche bei der Sublimation des Morindins neben Kohleabscheidung entstehen, heissen Morindon, sind in Wasser ganz unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; durch Alkalien werden sie prächtig violett, ebenso durch Schwefelsäure. Das Morindon besteht aus $C^{28}H^{10}O^{10}$ und ist ein ächtes Pigment. Anderson.

7. Kampechenholz.

Im Kampechenholz (Blauholz) kommt ein krystallinischer, zuerst von Chevreul, nachher von Erdmann untersuchter Körper, das Haematoxylin (weniger passend ist sein früherer Name, Haematin, wegen Verwechslung mit dem Blutfarbstoff) vor, welcher als das Chromogen des Haematëins oder rothen Pigments dieses Farbholzes betrachtet werden kann. Man erhält das Haematoxylin aus dem im Handel vorkommenden Extrakt des Blauholzes, indem man dasselbe mit Sand vermengt (um sein Zusammenbacken zu verhüten) und sodann mit seinem 6—8fachen Volum Aether digerirt, welcher jenes Chromogen nebst einigen anderen Stoffen auflöst; der Rückstand (nach Abdestilliren des grössten Theils des Aethers) wird mit Wasser versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Chromogen in rechtwinkligen Säulen anschiesst. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwichen Löschpapier werden seine Krystalle gereinigt.

Die Haematoxylinkrystalle sind durchsichtig und schwach gelblich, aber durchaus nicht roth gefärbt: ihre Formel ist $C^{40}H^{17}O^{15} + 8$ aq. Gepulvert sind sie nahezu farblos; ihr Geschmack ist rein süssholzartig. In kaltem Wasser lösen sie sich kaum, aber leicht in heissem. Mit Weingeist und Aether geben sie orangefarbene Lösungen. Durch direktes Sonnenlicht werden die Krystalle leicht geröthet, wie es scheint, ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung. Von Vitriolöl werden sie anfangs ohne Zersetzung aufgelöst, welche aber später eintritt.

Die wichtigste Umänderung erleidet aber das Haematoxylin durch feuchte Luft bei Gegenwart von Basen, indem es dadurch eine Oxydation und H-Entziehung erfährt und in das Pigment Haematëin übergeht. Es ist desshalb in feuchter Luft eines der empfindlichsten Reagentien auf Ammoniak, oder bei Gegenwart von wässerigen Alkalien überhaupt eines der feinsten Reagentien auf O. Ohne Zutritt von Sauerstoff bewirken Alkalien an dem Haematoxylin keinerlei Färbung, und ebenso ändert sich die Haematoxylinlösung nicht durch reine, ammoniakfreie Luft.

Das Haematëin besteht aus $C^{40}H^{14}O^{16}$, und bildet mit den Basen rothe, violette und blaue Verbindungen. Das reine, von Alkali befreite und getrocknete

Haematëin ist dunkelgrün, metallisch glänzend, in feinen Schichten roth durchscheinend. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, theils mit rothbrauner, theils mit gelber Farbe. — Das Haematëinammoniak ist blauschwarz, krystallinisch und löst sich in Wasser mit Purpurfarbe. Es scheint bis jetzt noch nicht geglückt zu seyn, das Haematëin künstlich wieder zu Haematoxylin zu reduciren.

Man bedient sich des Blauholzes häufig in der Färberei zur Erzeugung röthlicher, violetter oder blauer Nuancen, z. B. zum unächten Blaufärben; ebenso oft zur Erzeugung von Mischfarben und namentlich in Gemeinschaft mit gerbstoffhaltigen Materialien und Eisensalzen zum Schwarzfärben. Die Verwesung, welche gewisse Fabrikanten das Blauholz untergehen lassen, scheint vom theoretischen Gesichtspunkt aus sehr zweckmässig, indem sie dazu dienen kann, Hämatoxylin in Haematëin umzuwandeln. — Es ist nicht bekannt, ob in den Säften der lebenden Haematoxylonpflanze schon Pigment fertig vorhanden ist oder nicht; jedenfalls ist es in reichlicher Menge in dem getrockneten Holze zu finden.

8. Fernambuk- und Brasilienholz.

Diese beiden, von amerikanischen Cäsalpiniaarten abstammenden Farbhölzer führen einen krystallinischen Farbstoff, welchen Chevreul Brasilin nannte. Er bildet orangefarbene Nadeln, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether mit rother Farbe lösen und in diesen Lösungen durch Säuren gelb werden. Mit den Alkalien bildet er purpurfarbene, mit vielen anderen Metalloxyden röthliche oder violette Verbindungen.

Man kennt das Chromogen dieses Farbstoffs noch nicht, denn das als krystallisirbarer, farbloser Körper von Preisser beschriebene Brasilin, welches erst durch Aufnahme von 2 At. O in das Pigment Brasilein (Chevreul's Brasilin) übergehen sollte, existirt nach Bolley's Untersuchungen nicht. Doch es ist gar nicht unwahrscheinlich, dass im Brasilienholz neben dem Pigment noch eine gewisse Menge seines Chromogens zugegen sey; namentlich spricht dafür die Erfahrung, dass ein alter Absud dieses Holzes oft die doppelte färbende Kraft zeigt als eine frisch bereitete Abkochung.

Die vorgenannten Farbhölzer, sammt dem Sapan- und St. Marthenholz, die gleichfalls von Cäsalpinien herstammen, dienen in der Färberei, dann zur Bereitung des Kugellacks und der rothen Tinte.

9. Anchusaroth, Orcanette.

Der rothe Farbstoff der *Anchusa tinctoria* oder falschen Alkanna, der sich nur in der Wurzelrinde vorfindet, ist von sehr unbeständiger Natur, indem er durch das Sonnenlicht, sowie durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung zersetzt wird. Bolley und Wydler bemerkten bei letzterer Zersetzung derselben eine Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von grünen Flocken. Sie erklären diese Erscheinungen durch nachstehende Formeln:

$$\underbrace{\text{Anchusaroth}}_{C^{35}H^{20}O^{8}} + \underbrace{2\ \text{Wasser}}_{2\,HO} = \text{grüne Materie und Kohlensäure.} \quad C^{34}H^{22}O^{8} + CO^{2}.$$

In ähnlicher Weise zerfallen, wie wir nachher sehen werden, durch Kochen mit Wasser oder Alkohol gewisse Flechtensubstanzen in Kohlensäure und Orcin.

Die Ursache dieser Umsetzung des Anchusins (Alkannaroths) ist eine dasselbe begleitende braune Materie, die merkwürdigerweise N enthält (wahrscheinlich in Form von Ammoniak) und als ein Ferment oder besser Verwesungserreger auf das Anchusaroth zu wirken scheint. Für diese braune Substanz wurde die Formel $C^{29}H^{15}O^{28} + NH^4O$ aufgestellt, und es würde demnach hier das gebundene Ammoniak in ähnlicher Art katalytisch wirken, wie wir es es sonst im freien Zustande als nothwendiges Agens zur Einleitung von Oxydationsvorgängen mancher Chromogene etc. thätig sehen. — Man benützt die Alkanna zum Färben gewisser Tinkturen, Oele, Zahnpulver etc.

10. Sandelholz.

Bolley fand das rothe harzartige Pigment dieses Holzes von verschiedener Zusammensetzung, die zwischen den Formeln $C^{54}H^{28}O^{16}$ und $C^{54}H^{23}O^{21}$ schwankte, und der gewisse Nuancen in der Farbe zu entsprechen schienen. Die rothen Nuancen erwiesen sich als sauerstoffreicher denn die gelben. — Die angebliche Darstellbarkeit eines Chromogens aus dem Santalin fand Bolley in keiner Weise bestätigt. — Nach Meier's Angaben findet sich im Sandelholz als hauptsächlichstes rothes Pigment eine Harzsäure, neben ihr eine Reihe indifferenter Stoffe von gelber oder brauner Farbe (vielleicht Zersetzungsprodukte).

11. N-freie thierische Farbstoffe.

Die allgemeiner vorkommenden thierischen Farbstoffe, die wohl alle als Umwandlungen des Blutroths gedacht werden können, haben wir in einer besondern Familie besprochen, und aus physiologischen wie aus chemischen Gründen von den vegetabilischen Pigmenten trennen zu müssen geglaubt. Von allen übrigen thierischen Pigmenten, die nur ganz beschränkt auf einzelne Thierspecies auftreten, haben wir so gut wie keine Kenntniss, mit Ausnahme von dem Cochenillepigment, welches N-frei ist, und auch wegen seiner technischen Nützlichkeit sich durchaus an die hier zu erörternden Materien anreiht. Noch enthalten einige andere, dem Insektengenus *Coccus* angehörigen Thierchen denselben oder wenigstens einen höchst analogen Farbstoff; wir wollen sie daher nach Betrachtung der Kochenille auch mit einem Worte berühren.

a. Cochenille, *Coccus cacti* (Familie der Gallinsecta):

stammt aus Mexiko und liefert der Malerei und Färberei das ausgezeichnetste Scharlach und Karmoisin. — Man sammelt die auf verschiedenen Cactusarten nistenden ungeflügelten Weibchen mehrmals des Jahrs und tödtet sie durch Eintauchen in heisses Wasser oder durch Wasserdampf, worauf sie getrocknet in einer schwarzen und grauen Varietät in den Handel kommen. Das lebende Insekt ist in der Regel mit einem weissen Staub bedeckt, welcher auch auf den nächstliegenden Theilchen des Cactusblattes, auf welchem es sitzt, bemerkbar ist. Dieser Staub hat ganz den Charakter eines Exkretes, und bildet mikroskopische, weisse und gekrümmte Cylinder. Wenn man denselben mit Aether entfernt und dann in das frische Insekt einschneidet, so fliesst eine kleine Quantität purpurrother Flüssig-

keit aus, welche den Farbstoff in sehr kleinen Kügelchen enthält, die um einen grösseren farblosen Kern herumliegen. Diese Gruppen schwimmen in einer an sich farblosen Flüssigkeit, etwa wie Blutkörperchen im Serum (de la Rue).

Die Carminsäure, welche de la Rue auf eine umständliche Weise aus der Cochenille in reinem Zustande darstellte, und namentlich von anhängenden Phosphaten und N-haltigen Materien völlig befreien lehrte, ist eine purpurbraune, zerreibliche Masse, die unter dem Mikroskop durchsichtig und bei feiner Zertheilung roth erscheint. In Wasser und Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniss, dagegen sehr wenig in Aether. Von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst. Ihre wässerige Lösung reagirt schwach sauer, verändert sich nicht durch den O der Luft und wird durch Alkalien nicht gefällt. Die alkalischen Erden geben damit purpurfarbene Niederschläge, Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll karminrothen Lack. Die Anwendung der Zinnsolution in der Färberei scheint zuerst bei der Cochenille (von Drebbel) im Anfang des 17. Jahrhunderts gemacht worden zu seyn, indem Zinnsalz damit ein prächtiges Scharlachroth liefert.

Die Carminsäure besteht aus $C^{28}H^{14}O^{16}$ (nach der Analyse ihres Kupfersalzes). Weder Arppe noch de la Rue gelang es, in irgend einer Weise das von Preisser beschriebene Chromogen des Cochenillroths durch Reduktionsmittel zu gewinnen. — In der Mutterlauge, aus welcher Carminsäure ausgefällt ist, entdeckte de la Rue einen farblosen, krystallinischen, N-haltigen Körper, der mit dem Seite 418 beschriebenen Tyrosin identisch zu seyn scheint, und in der Cochenille gebildet vorkommt (nicht erst etwa als Umsetzungsprodukt aus Proteïnstoffen bei der Darstellung der Carminsäure auftritt); es ist dieses ein Faktum von physiologischem Interesse.

Weiter unten (bei dem Gelbholz) werden wir die Rufimorinsäure kennen lernen, welche durch Einwirkung von starker Schwefelsäure aus Moringerbsäure entsteht und nach Wagner höchst wahrscheinlich künstlich gebildete Carminsäure darstellt.

Durch Salpetersäure entsteht aus der Carminsäure neben Kleesäure die Nitrococcussäure $C^{16}H^{5}N^{3}O^{18} + 2\,HO$. Sie krystallisirt in gelben rhombischen Platten, löst sich in kaltem, viel mehr in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Lösungen färben die Haut gelb. Alle ihre Salze sind in Wasser löslich und verpuffen beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit.

Die Cochenille dient zur Bereitung des berühmten Karmins und Karminlacks für die Malerei, zum Färben von Seide, Wolle etc. in Scharlach und Ponceau (Hochroth), besonders mit Zusätzen von Weinstein oder Zinnsalz; in beiden Beziehungen beginnt ihr der billigere Krapp eine gefährliche Concurrenz zu bereiten. Ausserdem benützt man die Cochenille noch zur Anfertigung von Schminken und Schminkläppchen (*Bezetta rubra* aus der Türkei). Die feinste rothe Tinte besteht aus einer Lösung von Carmin in Ammoniak.

In der Heilkunde wird neuester Zeit die Cochenille (als Pulver) besonders gegen Wassersucht gerühmt, indem sie ein in gewissen Fällen stark harntreibendes Mittel darstellt. Ich habe kürzlich gefunden, dass die Carminsäure zuweilen unzersetzt in den Harn übergeht, und bei dessen Fäulniss sich als ein purpurfarbenes Sediment (mit Kalkphosphat etc. gemengt) absetzt.

b. Kermes, *Coccus ilicis, polonicus etc.*

Die Weibchen dieser und ähnlicher Insekten werden in Südeuropa im April von den Aesten und Blättern gewisser Eichen, z. B. *Quercus coccifera* gesammelt, mit Essig besprengt und getrocknet. Sie wurden wie die Cochenille in früheren Zeiten für Samen gehalten, daher auch ihr alter Name *grana Kermes*. Es ist äusserst wahrscheinlich, dass sie dieselbe Carminsäure, oder einen ganz analogen rothen Farbstoff wie die Cochenille besitzen. Auch geben sie mit Zinnsalz dasselbe feurige Scharlachroth.

c. Lack-Lack und *Lac-dye.*

Beide Färbematerialien stammen von verschiedenen Coccusarten; der Lack-Lack jedenfalls hauptsächlich von *Coccus lacca*, der Lackschildlaus, die auf mehreren Pflanzen aus der Familie der *Euphorbiaceae* vorkommt und daselbst sich mit dem durch Verwundung ausfliessenden Harzsaft wie mit einer Hülle umgibt. Das Harz bildet das Gummilack oder Schellack (siehe Seite 280); der Farbstoff wird daraus ausgezogen und für sich in den Handel gebracht. — Die Herkunft des *Lac-dye* ist noch nicht ganz aufgeklärt; derselbe wird, gewöhnlich mit Zinnsalz, in der Scharlachfärberei angewandt (Bancroft).

12. Flechtenfarben und ihre Chromogene.

A. Orseille.

Mit den Namen Orseille, Archil, Cudbear, Persio werden gewisse Färbematerialien des Handels bezeichnet, die aus verschiedenen Flechtenarten, besonders *Lichen roccella, L. tartaricus, Variolaria dealbata, Gyrophora pustulata etc.* durch Einwirkung von Ammoniak, Feuchtigkeit und Luft bereitet und gewöhnlich unter der Form eines violetten oder rothen Teigs, zuweilen auch eines Pulvers von ähnlicher Farbe, verkauft werden.

Die Flechten, welche zur Bereitung dieser Farbstoffe tauglich sind, enthalten eine ganze Reihe merkwürdiger Chromogene, welche dadurch mit einander übereinstimmen, dass sie ternär, stickstofffrei sind, und die Neigung besitzen, analog dem Seite 431 betrachteten Phlorizin, bei Gegenwart von Ammoniak und feuchter Luft stickstoffhaltige rothe Pigmente zu erzeugen. Es ist noch nicht ermittelt, ob diese Pigmente von ebenso vielerlei Art sind, als ihre Chromogene, oder ob sie nur aus einigen wenigen Materien bestehen; so viel aber scheint sicher, dass mehrere Chromogene der Flechten, trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung und Eigenschaften, Ein und dasselbe Pigment liefern können. Wahrscheinlich erklärt sich diese Eigenschaft dadurch, dass es nur wenige nähere Chromogene dieser Pigmente gibt, dass aber hier auch entferntere Chromogene existiren, die Paarungen Eines und desselben näheren Chromogens mit verschiedenen anderen Materien darstellen. Es wird dieser Ausspruch bei der Beschreibung dieser Chromogene selbst deutlicher werden.

Im Grossen geschieht die Umwandlung der Flechtenchromogene in Orseille dadurch, dass man die gemahlenen Flechten mit Wasser zu einem Brei anrührt, diesen mit einer ammoniakhaltigen Flüssigkeit (Gaswasser, faulendem Urin etc.) übergiesst, und

dann in warmen Räumen einer Art von Verwesung überlässt. Es muss dabei von Zeit zu Zeit fleissig umgerührt werden, um die Einwirkung des atmosphärischen O gehörig zu begünstigen. Erst nach dem Verlauf von 4—6 Wochen hat sich die gehörige Menge von Pigment erzeugt, was man an der Farbenintensität des auf eine Fensterplatte aufgeriebenen Teigs erkennt. Dieser wird dann gewöhnlich als solcher in Fässer gebracht, in welchen er Jahrelang aufbewahrt werden kann.

Da der Farbstoffgehalt, selbst in der reichhaltigsten der im Handel vorkommenden Flechten, im Vergleich zu dem Totalgewicht der letzteren ein ziemlich unbedeutender ist (er beträgt zwischen 1 und 12%) und die werthvollsten dieser Flechten aus sehr entlegenen Gegenden, z. B. von den kanarischen Inseln, dem Kap etc. herstammen, so schlug Stenhouse vor, die Flechtenchromogene an Ort und Stelle auszuziehen, und sie so mit verhältnissweise ungleich geringeren Kosten transportabel zu machen. Er empfiehlt zu dem Behufe, die Flechten zu zerschneiden, in hölzernen Gefässen mit Kalkmilch zu maceriren und die Flüssigkeit mit Salzsäure oder roher Essigsäure zu sättigen. Der Kalk löst die Chromogene, durch die genannten Säuren werden sie als eine gallertige Masse wieder ausgefällt, worauf man sie auf Tüchern sammelt, und nach dem Trocknen versendet.

Die interessanten Flechtenchromogene und Pigmente wurden früher vorzüglich von Robiquet, Heeren, Dumas und Kane, neuester Zeit von Schunk und Stenhouse untersucht. Die Untersuchungen in diesem Gebiete gehören entschieden zu den schwierigeren in der Chemie, theils wegen der Reichhaltigkeit an verschiedenen Körpern in einem und demselben Materiale und wegen der Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen; theils aber und namentlich wegen botanischer Verwechslungen in genauer Bestimmung der untersuchten Species, ja der Varietäten der Flechten. Vielleicht enthalten selbst Flechten derselben Species, wenn sie an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten gesammelt werden, nicht immer dieselben Bestandtheile. Eine Folge dieser vielfachen Schwierigkeiten ist eine, an verwirrenden Namen und Synonymen überreiche Nomenklatur, die allein schon hinreichen könnte, den Anfänger von dem Studium dieses, sonst so interessanten Kapitels abzuschrecken. Wir glauben am besten dieser Verwirrung entgehen zu können, wenn wir uns beinahe ausschliesslich nur an die neuesten Arbeiten über die Orseille-liefernden Flechten halten; und wirklich sind auch durch diese schon jetzt einige höchst aufklärende allgemeine Gesichtspunkte gewonnen worden, an denen es früher hier mehr, als sonstwo in der Chemie, fehlte.

Wir betrachten zuerst die Chromogene entfernterer Art der Orseille-Flechten, d. h. also: solche Chromogene, welche nachweisbar gepaarte Substanzen sind, und zwar Paarungen von einem Körper, der selbst Chromogen ist (so das Orcin), mit einem anderen Stoff, der gewöhnlich eine Säure darstellt. Häufig gibt es auch beim Zerfallen der gepaarten (entfernteren) Chromogene zuerst wieder eine Spaltung in ein einfacheres, aber immer noch gepaartes Chromogen und einen zweiten Stoff, und erst zuletzt zerfällt endlich auch das erste, selbst noch gepaarte, intermediäre Spaltungsprodukt in das nähere Chromogen, das sich nicht mehr spalten lässt, und irgend eine andere Verbindung. Beispiele werden alle diese allgemeinen Sätze sogleich deutlicher machen.

Die entfernteren (entferntesten) Chromogene, von denen vorhin die Rede war, sind eine Reihe von Säuren, welche sämmtlich beim Kochen mit Wasser, Kochen mit Alkohol oder Kochen mit Barytwasser in eine Säure

von der Formel $C^{16}H^8O^8$ und einen zweiten Körper zerfallen, der entweder selbst wieder eine Säure oder aber ein indifferenter Körper ist (Strecker). Bei weiter greifender Veränderung durch die Hitze, durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder mit wässerigen Alkalien zerfallen dann sowohl jene sehr complicirten ursprünglichen Säuren, so wie ihr Spaltungsprodukt ersten Grades (die Säure $C^{16}H^8O^8$) immer in Orcin und Kohlensäure, wobei zuweilen noch intermediäre Zersetzungsprodukte gleichzeitig bemerkbar bleiben. Dieses Verhalten, so wie die ganz allgemeine Eigenschaft der entfernteren Chromogene, der Säure $C^{16}H^8O^8$ und endlich des Orcins, mit Ammoniak und feuchtem O eine schöne rothe Materie (Orcein, oder wenigstens Orcein enthaltend) zu liefern, bedingt deren gemeinschaftliches Band; wahrscheinlich ist die Ursache hievon immer nur die, dass sie durchaus alle Orcin, aber in sehr verschiedenen Arten und Graden der Paarung mit anderen Substanzen, enthalten. Sehr bezeichnend sind noch die Färbungen, welche diese Substanzen mit Chlorkalk geben, worauf wir bei den Einzelnen dieser Körper aufmerksam machen werden.

α. Erythrinsäure.

Diese sehr schwach saure Materie ist der wichtigste Körper unter den Bestandtheilen der *Roccella tinctoria* (Varietät *fuciformis* nach Schunk, oder *Roccella montagnei* nach Dr. Scouler).

Man erhält sie durch Auskochen mit Wasser, und Reinigen des beim Erkalten der Abkochung erhaltenen krystallinischen Absatzes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist (Schunk). Viel ergiebiger aber ist die Methode von Stenhouse, wonach die Flechte mit einem Ueberschuss von Kalkmilch ausgekocht, die gewonnene Lösung mit Salzsäure gesättigt, der erhaltene gelatinose Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wird; nach dem Auflösen desselben in heissem Alkohol (mit Vermeidung von Kochen, wodurch Aetherverbindungen erzeugt würden) scheidet sich beim Erkalten die Erythrinsäure in kleinen Krystallen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und nöthigenfalls Behandlung mit Thierkohle völlig rein und farblos erhalten werden können.

Die Säure ist völlig farb- und geruchlos, in kaltem Wasser sehr schwer, und auch erst in 240 Theilen heissen Wassers löslich, dagegen leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus sehr schwach (gar nicht, nach Stenhouse). Durch Wasser wird sie aus ihrer alkoholischen Lösung gallertig gefällt. Durch Chlorkalk wird sie blutroth gefärbt. Beim längeren Sieden mit Alkohol erzeugt sich aus ihr ein in glänzenden Nadeln krystallisirender Aether, der früher Erythrinsäureäther genannt wurde, jetzt aber als Lecanor- oder Orsellinäther (siehe alsbald nachher das Nähere) bezeichnet werden muss. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Pikroerythrin und eine neue Säure, die sogenannte Erythrelinsäure, deren Eigenschaften noch näher zu erforschen sind.

Mit Ammoniak und feuchter Luft erzeugt die Erythrinsäure den Farbstoff der Orseille. — Beim längeren Sieden der Erythrinsäure mit Wasser zerfällt sie in Pikroerythrin und Orsellinsäure, und später durch neue Spaltung der letzteren in Orcin und Kohlensäure (immer neben Pikroerythrin) nach folgenden Formeln:

$$\left.\begin{array}{ll} C^{40}H^{22}O^{20} & + 2\,HO \\ \text{2 At. Erythrinsäure} & + \text{2 Wasser} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} C^{16}H^8O^8 + C^{24}H^{16}O^{14} \\ \text{Orsellinsäure} + \text{Pikroerythrin.} \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{c}C^{16}H^{8}O^{8}\\ \text{Orsellinsäure}\end{array}\right\} = \begin{array}{c}C^{14}H^{8}O^{4} + 2\,CO^{2}\\ \text{Orcin} + 2\ \text{Kohlensäure.}\end{array}$$

Durch trockene Destillation liefert sie ebenfalls Orcin. — Die Erythrinsäure löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird ihre alkoholische Lösung purpurroth gefärbt. Den sog. Erythrinsäureäther, der aber in Wahrheit Orsellinäther ist, können wir erst bei der Orsellinsäure (481) besprechen.

Das Pikroerythrin stimmt weder mit dem früher beschriebenen Erythrinbitter von Heeren, noch mit dem Amarerythrin von Kane überein, dagegen am meisten mit dem Telerythrin des letzteren. Es ist, wie wir oben durch Formeln veranschaulichten, ein Spaltungsprodukt der Erythrinsäure unter Einfluss des kochenden Wassers. Seine Krystalle sind farblos, in Wasser, Alkohol und Aether löslich und von stark bitterem Geschmack. Durch Erhitzen liefert es ein Sublimat von Orcin; durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in eine neue Materie, Erythroglucin (oder Erythromannit) neben Orcin und Kohlensäure. Strecker berechnet aus den Stenhouse'schen Analysen für das Pikroerythrin die Formel $C^{24}H^{16}O^{14}$. Unterchlorichtsaurer Kalk färbt es ebenso (bluthroth) wie die Erythrinsäure. — Das Pikroerythrin erscheint desshalb so häufig und in solcher Quantität beim Zerfallen der Erythrinsäure, weil es ein Körper von ziemlicher Beständigkeit ist, der sich selbst durch 36stündiges Kochen mit Wasser nur zu einem kleinen Theil zersetzt.

Das Erythroglucin (auch Pseudoorcin oder Erythromannit) wurde bis jetzt nur aus Erythrinsäure, oder auch nur aus dessen Spaltungsprodukt Pikroerythrin, durch Kochen mit Kalk oder Barytwasser gewonnen. Es kann in farblosen, oft nahezu zolllangen, Krystallen von Diamantglanz erhalten werden, ist völlig neutral und süss schmeckend (doch in geringerem Grade als Orcin). Beim Erhitzen riecht es nach verbrennendem Zucker. Wasser und Weingeist lösen es auf; mit Bleichkalk erleidet es keine Veränderung, wie es überhaupt von den meisten Reagentien nicht angegriffen wird. Wegen seiner so geringen Neigung Verbindungen einzugehen, ist sein Atomgewicht noch nicht bestimmt worden. Es steht zwischen Mannit und Orcin in der Mitte. Seine Entstehung lässt sich nach Strecker aus folgender Zusammenstellung einsehen:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Pikroerythrin} + 2\,HO\\ C^{24}H^{16}O^{14} + 2\,HO\end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{Orcin} + \text{Erythroglucin} + 2\,CO^{2}\\ C^{14}H^{8}O^{4} + C^{8}H^{10}O^{8} + 2\,CO^{2}\end{array}$$

Nach Stenhouse's neuesten Angaben besteht der Erythromannit aus $C^{11}H^{14}O^{11}$, und zeigt sehr merkwürdige Analogieen mit Mannit, von dem er sich nach ihm nur durch ein *minus* von 1 At. C unterscheidet. 5 At. HO können in beiden Körpern durch 5 At. NO^{5} ersetzt werden, wodurch sehr explosive Materien entstehen.

β. Alphaorsellsäure $C^{32}H^{14}O^{14}$ (Strecker).

Sie wurde von Stenhouse in einer südamerikanischen Varietät von *Roccella tinctoria* aufgefunden, und auf ganz analoge Weise rein dargestellt, wie es oben von der Erythrinsäure beschrieben worden ist. Ihre Krystalle sind farblos, in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in kochendem Alkohol und Aether leicht löslich; die alkoholische Lösung röthet Lackmus. Ihre Salze mit Alkalien oder

alkalischen Erden sind leicht löslich. Chlorkalk färbt die Alphaorsellsäure tief roth, aber diese Färbung verschwindet schnell, und es bleibt eine dunkelgrüne, unkrystallisirbare Masse zurück. — Mit Ammoniak wird die Säure an der Luft prächtig roth.

Durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser zerfällt sie in dieselbe Orsellinsäure, welche wir schon als Zersetzungsprodukt der Erythrinsäure auftreten sahen, und durch längeres Kochen (in Folge der Spaltung der Orsellinsäure) wieder in Orcin und Kohlensäure:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Alphaorsellsäure} & + 2\,HO \\ C^{32}H^{14}O^{14} & + 2\,HO\end{array}\right\} = \begin{array}{l}\text{2 At. Orsellinsäure} \\ 2\,(C^{16}H^{8}O^{8}).\end{array}$$

Die Orsellinsäure (auch Lecanorsäure) krystallisirt in farblosen Prismen, welche schwach sauer und bitterlich schmecken, und in heissem Wasser weit löslicher sind als die Alphaorsellsäure. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die Orsellinsäure in Kohlensäure und Orcin. Mit Bleichkalk erzeugt sie eine vorübergehende violette Färbung; durch Ammoniak und O wird sie tief roth.

Der Orsellinäther (Lecanoräther, Erythrinsäureäther) ist identisch mit dem Pseudoerythrin von Heeren und dem Erythrin von Kane. Seine Erzeugung findet so leicht und rasch Statt, dass es fast unmöglich ist, Erythrinsäure oder Orsellsäure aus den Flechten mit kochendem Alkohol auszuziehen, indem man dabei fast nur diesen Aether erhält. Er krystallisirt in glimmerartigen farblosen Blättchen, löst sich reichlich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether; anfangs scheint er geschmacklos, hintennach erzeugt er ein Brennen im Munde. Durch Erhitzen mit kaustischem Kali zerfällt er in Orcin, Alkohol und andere Produkte.

Die *Lecanora parella* enthält eine zusammengesetzte farblose Säure, welche durch Kochen mit alkalischen Erden in Lecanorsäure (oder Orsellinsäure) und eine andere krystallinische Säure, Parellsäure, $C^{18}H^{6}O^{8}$ zerfällt.

γ. Betaorsellsäure $C^{34}H^{16}O^{15}$.

Diese, aus einer vom Kap stammenden *Roccella tinctoria* erhaltene Säure steht zwischen Erythrin- und Alphaorsellsäure in der Mitte und zeigt auch ganz analoge Eigenschaften (farblose Krystalle, die durch Chlorkalk roth werden etc.). Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt sie in Orsellinsäure und Roccellinin:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Betaorsellsäure} \\ C^{34}H^{16}O^{15}\end{array}\right\} = \begin{array}{ll}\text{Orsellinsäure} & + \text{Roccellinin} \\ C^{16}H^{8}O^{8} & + C^{18}H^{8}O^{7}.\end{array}$$

Das Roccellinin glaubt Stenhouse in beträchtlicher Menge schon in der Flechte gebildet angetroffen zu haben, aber die Verfahrungsweise zu seiner Gewinnung (Kochen der Flechte mit Alkohol) spricht dafür, dass die Betaorsellsäure dabei in der angedeuteten Weise zerlegt und so das Roccellinin, wenigstens zum Theil, erst erzeugt worden seyn könnte. Man kann dasselbe von der Orsellinsäure dadurch trennen, dass es von kochendem Wasser nicht gelöst wird; selbst in kochendem Weingeist ist es nur schwer löslich. Es bildet weisse, haarförmige, seideglänzende Krystalle, die mit Bleichkalk eine andauernd hellgrüne Färbung erzeugen. Mit Ammoniak und feuchter Luft wird das Roccellinin nicht roth, durch Kochen mit Alkali oder Baryt nicht zersetzt, kurz es enthält kein Orcin. Verbindungen des Roccellinins mit anderen Körpern sind nicht bekannt.

Die von Heeren und Schunk beschriebene Roccellsäure ist eine Art fetter Säure, die von den anderen Flechtensäuren dadurch getrennt werden kann, dass sie mit Kalk ein unlösliches Salz gibt; ihre Alkalisalze zeigen manche Analogie mit den Seifen. Die Formel dieser Säure ist nach Schunk $C^{24}H^{22}O^{5} + HO$.

δ. Evernsäure $C^{34}H^{16}O^{14}$

ist von Stenhouse aus *Evernia prunastri* dargestellt worden, während Rochleder und Heldt in dieser Flechte Lecanorsäure gefunden zu haben angaben. Man braucht zur Erklärung dieser verschiedenen Angaben nicht gerade mit Stenhouse anzunehmen, dass die letztgenannten Chemiker sich in der Species getäuscht haben; sondern es ist wahrscheinlich, dass die Evernsäure sich in Everninsäure und Orsellinsäure spalte:

$$\left.\begin{matrix}\text{Evernsäure} + 2\,HO \\ C^{34}H^{16}O^{14} + 2\,HO\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\text{Orsellinsäure} + \text{Everninsäure} \\ C^{16}H^{8}O^{8} \quad\quad C^{18}H^{10}O^{8}.\end{matrix}$$

Beim längeren Kochen mit Barytwasser liefert die Evernsäure Orcin und Kohlensäure, welche Produkte auch hier wieder zunächst aus der Orsellinsäure herzuleiten seyn dürften. (Strecker.)

Die Evernsäure ist selbst in kochendem Wasser nur spurweise löslich, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Sie ist geruch- und geschmacklos, wird mit ammoniakalischer Luft langsam roth, mit Bleichkalk nur schwach gelblich. Ihr Kalisalz ist farblos und liefert schöne seideglänzende Krystalle.

Die Everninsäure ist ebenfalls ungefärbt, geruch- und geschmacklos, krystallinisch; aber durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser von der Evernsäure unterschieden. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Sie gibt durch Kochen mit Barytwasser kein Orcin und wird durch Chlorkalk blos gelblich; ebenso erzeugt sie mit Ammoniak und feuchter Luft kein rothes Pigment. Das Orcin, welches sich aus der Evernsäure gewinnen lässt, stammt demnach nur von der Orsellinsäure in ihr her.

ε. Gyrophorsäure $C^{36}H^{18}O^{15}$

stammt aus gewissen Gyrophoraspecies, welche schon seit langer Zeit zur Orseillebereitung benützt werden. (Die *Gyrophora pustulata* ist die sogenannte *tripe de roche,* welche zur Zeit der Noth den kanadischen Waidmännern als Nahrungsmittel dient). Auch die *Lecanora tartarea* liefert diese Säure. Sie wird aus dem Kalkauszug dieser Flechte ebenso dargestellt, wie es Seite 479 von der Erythrinsäure erwähnt wurde. Sie bildet kleine, weiche, farb- und geschmacklose Krystalle, die in kochendem Wasser unlöslich, in Aether und Weingeist schwerlöslicher sind, als die meisten ähnlichen Flechtensäuren. Ihre sauren Eigenschaften sind äusserst schwach. Beim Kochen mit Alkali oder Kalk zerfällt sie ebenfalls zuerst in eine intermediäre Säure und vielleicht Orsellinsäure, später in Orcin und CO^2. Durch Bleichkalk wird sie roth gefärbt, ebenso durch längere Berührung mit Ammoniak und Luft.

Das Orcin und Betaorcin.

Wir haben im Vorhergehenden das Orcin als ein sehr allgemeines und ganz charakteristisches Zersetzungsprodukt einer ganzen Reihe compli-

cirterer und einfacherer, farbloser Flechtenstoffe, gewöhnlich neben Kohlensäure, entstehen sehen. Es ist hier nun der Ort, das Orcin selbst näher zu beschreiben, wobei wir es dahin gestellt lassen, ob das Orcin als solches in den lebenden Flechten schon auftrete, oder nur als ein Bestandtheil jener gepaarten Flechtenchromogene.

Man erhält es aus den letzteren durch die trockene Destillation oder durch längeres Kochen mit wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden. Der einzige Weg, es ganz farblos darzustellen, ist der, dass man einige der früher genannten Flechtensäuren, z. B. die Orsellinsäure einem fortgesetzten Sieden mit Wasser unterwirft. In viel grösserer Menge, aber immer etwas gefärbt, gewinnt man Orcin, wenn der rohe Kalkauszug der Orseilleflechten einige Stunden an der Luft gekocht, hierauf der Kalk mit Kohlensäure gefällt und die Flüssigkeit eingedampft wird. Der rückständige Syrup von geschmolzenem Orcin wird mit Weingeist gekocht, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Die so erhaltenen Krystalle sind stark roth gefärbt, können aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether so weit entfärbt werden, dass sie ein nur noch schwach gelbliches Aussehen zeigen.

Das wasserfreie Orcin hat die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$, im krystallisirten Zustande enthält es noch 2 At. Wasser. Es bildet grosse farblose vierseitige Prismen, ist in Wasser und Weingeist sehr löslich und schmeckt stark süss, etwas eckelhaft. Beim Erhitzen sublimirt es; durch Hefe lässt es sich nicht in Gährung versetzen. Seine Lösung wird durch die meisten Metallsalze nicht gefällt, wohl aber durch basisch-essigsaures Bleioxyd und durch Eisenchlorid; der Niederschlag mit letzterem ist schön dunkelroth, beim Trocknen fast schwarz. Beim Kochen mit Goldsalzen wird das Gold reducirt. Von dem Betaorcin wird später, bei der Usninsäure, gesprochen werden.

Durch Salpetersäure wird es in eine rothe, harzartige Materie, und zuletzt in Kleesäure verwandelt. Durch Brom und Chlor wird es heftig angegriffen, indem daraus Substitute entstehen; das Bromorcin ist $C^{14}H^{5}Br^{3}O^{4}$, und bildet gelbe, seideglänzende Krystalle.

Die wichtigste Reaction ist offenbar die Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak auf das Orcin; es entsteht hiebei eine tief rothe Färbung, deren Ursache ein neuer stickstoffhaltiger Farbstoff, das Orceïn ist. Robiquet wies zuerst nach, dass zu dessen Bildung O, Wasser und Ammoniak gleichzeitig und in gleich unentbehrlicher Weise mitwirken. (Durch zu lange Einwirkung des Ammoniaks wird übrigens das Orcein in eine braune Materie umgeändert).

Das in der oben genannten Weise erzeugte Orceïn besteht aus $C^{14}H^{7}NO^{6}$ [1]) (nach der neuen Formel von Laurent). Es verhält sich in der Art einer Säure, daher es Berzelius Orceinsäure genannt hat. Mit Ammoniak gibt es eine tief rothe, mit fixen Alkalien eine violette Lösung. Blei- und Silbersalze erzeugen mit der Auflösung des Orceinammoniaks dunkle, braunrothe Fällungen. Schwefelwasserstoff entfärbt die Orceinlösung; aber diese Entfärbung scheint nicht

1) $\underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcin.}} + 6\,O + NH^{3} = \text{Orceïn} + 4\,HO$

auf einer Reduktion, sondern bloss auf einer Verbindung des Orceins mit SH zu beruhen, da durch Sättigen des SH mit einem Alkali die rothe Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Kane hat in der Orseille des Handels 2 in Aether unlösliche Materien beschrieben, welche beide schön roth und in Wasser wenig löslich sind; er nennt sie α Orcein und β Orcein, und lässt sie in fast allen Eigenschaften übereinstimmen, nur im Sauerstoffgehalt differiren. Die Formeln von Kane sind:

$$\alpha \text{ Orcein } C^{18}H^{10}NO^5$$
$$\beta \text{ Orcein } C^{18}H^{10}NO^8$$

Sie lassen sich in keiner Weise mit den neu aufgestellten Formeln für Orcin, Orcein etc. in Uebereinstimmung bringen.

Ausser dem Orcein sind von Kane aus der käuflichen Orseille noch verschiedene andere Farbstoffe isolirt worden, über deren Entstehungsart und Reinheit aber noch vielfache Ungewissheit herrscht. So hat er unter den Orseillebestandtheilen eine rothe, halbflüssige, ölige Säure, die Erythroleinsäure, beschrieben, die sich in Aether löst; in Wasser ist sie fast unlöslich; ihre Alkalisalze lösen sich mit Purpurfarbe, ihre Verbindungen mit Erden und schweren Metalloxyden stellen karmoisinrothe Lacke dar. Das Azoerythrin ist nach Kane ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, farbiger Bestandtheil der Orseille, der sich in alkalischen Flüssigkeiten mit weinrother Farbe löst (Heeren's weinrothes Pigment); seine Lacke sind braunroth. Zuweilen findet sich dem Azoerythrin noch eine Quantität eines Lackmusbestandtheiles, des Azolitmins, beigemengt. — Die genaueren Verhältnisse aller dieser Farbstoffe, und namentlich die Beziehungen derselben zu den farblosen Flechtensäuren und dem Orcin, sowie zu dem ächten Orcein erfordern weitere, mit sorgfältigen Elementaranalysen begleitete Untersuchungen.

Die Orseille färbt Zeuge ohne Beizen karmoisinroth; durch Weinstein oder Alaun werden die Farben mehr hochroth, durch Alkalien mehr violett. Leider sind aber diese Farben sehr wenig dauerhaft; dagegen ist die Orseille als Zusatz bei anderen, theureren Farben nützlich, um an diesen zu ersparen; so färbt man häufig mit ihr den Grund von Tüchern, die nachher mit Indig, Cochenille oder Krapp gefärbt werden sollen. (Dumas.)

B. Lackmus.

Man unterscheidet unter dieser Benennung zweierlei völlig verschiedene blaue Farbwaaren, deren eine von denselben oder ganz ähnlichen Flechten stammt, welche auch die eben besprochene Orseille liefern, während die andere, von nur sehr untergeordnetem Interesse, aus einer zu den Euphorbiaceen gehörigen Pflanze herstammt. Wir betrachten hier zuerst das Flechtenlackmus *(Tournesol, Litmus)*.

Dasselbe wird hauptsächlich aus *Lecanora tartarea,* einer Flechte des nördlichen Europa's, aber auch aus anderen Flechten, auf eine ähnliche Art wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakhaltigen Flüssigkeiten der Verwesung überlassen; gegen das Ende werden noch Alaun, Potasche und Kalk zugefügt, worauf (nach etwa 4 Wochen) das Maximum an Farbstoff erreicht ist. Der Teig wird dann, gewöhnlich unter Zusatz von Kreide und

Sand, in Würfel geformt und getrocknet. Das Detail des Processes wird geheimnissvoll betrieben und ist desshalb auch die Theorie der Bildung des blauen Pigments noch wenig aufgeklärt; nur so viel scheint festgestellt, dass die Lackmusfarbstoffe eigentlich roth, und nur durch Anwesenheit von Alkali oder Kalk blau sind, auch ist es wahrscheinlich, dass sie, wenigstens der Hauptmasse nach, nicht dieselben sind, wie die der Orseille; wenn das Lackmus auf Zusatz von Säuren auch roth wird, so ist doch dieses Roth kein Flechtenroth, indem dieses durch Alkalien nicht blau wird.

Durch Wasser lässt sich aus dem Lackmus ein blauer Auszug gewinnen, der wegen seiner Empfindlichkeit für Säuren, die ihn roth färben, als häufigstes Prüfungsmittel auf solche angewandt wird. Kane unterscheidet im Lackmus wieder eine Reihe von Pigmenten:

α. Das Erythrolein, eine ölige, purpurrothe, in Aether lösliche Materie, die bei 38⁰ völlig flüssig ist. Mit Ammoniak gibt es eine purpurfarbige Lösung, ohne eine Spur von Blau. Durch Hitze wird es zerstört.

β. Das Erythrolitmin, eine rothe, krystallinische, nicht in Aether, aber sehr leicht in Alkohol lösliche Substanz. Durch Ammoniak oder Alkali wird es blau; seine Lacke sind purpurfarben.

γ. Das Azolitmin, ein braunrothes, nicht krystallinisches Pulver, welches mit Ammoniak eine lösliche blaue Farbe liefert.

δ. Spaniolitmin (von σπανιος, selten, weil es nur in sehr geringer Menge vorkommt) ist hellroth, in Wasser löslich.

Unter dem Einfluss von H im *Status nascens* können die Lackmusfarbstoffe entfärbt werden. Kane stellt für die Lackmusfarbstoffe folgende Formeln auf, die aber noch der Bestätigung bedürfen:

Erythrolein $C^{26}H^{22}O^{4}$
Erythroleinsäure $C^{26}H^{22}O^{8}$
Erythrolitmin $C^{26}H^{22}O^{12}$
Azolitmin $C^{18}H^{10}NO^{10}$.

Er lässt die drei N-freien Farbstoffe des Lackmus aus dem Roccellin von Heeren entstehen, was kaum richtig seyn kann. Höchst wahrscheinlich existiren eben solche gepaarte Flechtenpigmente, wie so zahlreiche gepaarte Flechtenchromogene bestehen.

Wir haben bisher nur das Lackmus in Stücken betrachtet, welches aus Flechten in der angezeigten Weise entsteht. Das Lackmus in Läppchen (*Tournesol rags* der Engländer) wird aus einer ganz anderen Pflanze, nämlich aus *Crozophora tinctoria (Euphorbiaceae)* bereitet. Es ist der Saft dieser Pflanze im lebenden Zustande völlig farblos; aber schon beim Tode derselben nimmt er auf O-Einwirkung eine bläuliche Färbung (Joly) an. Diese Pigmentbildung scheint durch Ammoniak in hohem Grade befördert zu werden. Der blaue Farbstoff wird durch Säuren ebenfalls roth, aber durch Alkalien nicht wieder blau, sondern grünlich, wodurch allein schon ein ganz wesentlicher Unterschied vom gewöhnlichen Lackmus (aus Flechten) bedingt wird.

Die Bereitung der Tournesolläppchen geschieht hauptsächlich im südlichen Frankreich, wo die Crozophora kultivirt wird; ihre nicht ganz reifen Saamen werden im August gesammelt, zermalmt und ausgepresst. Man taucht Stücke von Sackleinen in den Saft, trocknet und setzt sie dann Ammoniakdämpfen aus, welche sich aus Dünger

entwickeln, taucht sie nochmals in den Saft, der mit Harn gemischt wird und trocknet. So werden die Läppchen nach Holland versandt, wo das Aeussere mancher Käse und Confitüren, dann auch Wein damit gefärbt werden sollen. Die Verwechslung mit Flechtenlackmus wurde absichtlich längere Zeit unterhalten, um das Geheimniss der Verfertigung zu bewahren.

Merkwürdig ist, dass auch sonst einige Euphorbiaceen die Fähigkeit zu besitzen scheinen, durch Veränderung ihrer Säfte blaue Pigmente entstehen zu lassen; so wurde dieses z. B. schon mehrmals an *Mercurialis annua* bemerkt, wo man aber eine Bildung von Indigblau annimmt.

C. Farbstoffe und Chromogene anderer Flechten (als der Orseille und Lackmus liefernden):

a. Usnin, Usninsäure.

Diese gelbe Flechtensäure ist vielleicht der verbreitetste unter allen näheren Flechtenbestandtheilen; sie wurde von Knop in mehreren Flechten aus der Gattung *Usnea* aufgefunden (daher ihr Name); seither aber hat man sie auch in verschiedenen Arten der grossen Gattung *Cladonia*, dann in *Evernia, Ramalina, Parmelia, Alectoria* etc. beobachtet.

Ihre Bereitung erfolgt am zweckdienlichsten in der von Stenhouse für die Erythrinsäure (siehe S. 479) vorgeschriebenen Methode; ihr Kalksalz ist strohgelb, und ebenso krystallisirt die gereinigte Säure selbst in strohgelben glänzenden Blättchen. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 200^0 zu einer schwefelgelben Flüssigkeit und sublimirt später, unter theilweiser Zersetzung, in hustenerregenden Dämpfen. In Wasser ist sie unlöslich, und selbst von warmem Alkohol wird sie nur wenig gelöst. Ihre Salze mit ungefärbten Basen sind selbst ungefärbt und enthalten Krystallwasser. Mit den meisten Erden und schweren Metalloxyden bildet sie unlösliche Verbindungen. In kalter Schwefelsäure löst sie sich und wird durch Wasser daraus weisslichgelb ausgefällt. In heissem starken Aetzkali löst sie sich in der Wärme mit karminrother Farbe (erzeugt also auch eine Art Flechtenroth, das aber jedenfalls von Orcein völlig verschieden ist). Säuren fällen daraus goldgelbe Flocken.

In allen Flechten, welche Usnin enthalten, kommen noch verschiedene gefärbte Harze vor. Usnea-Arten, welche von Buchen gesammelt werden, liefern mit Weingeist eine schön smaragdgrüne Lösung; Usnea-Arten von Lerchenbäumen ebendamit eine olivenfarbene Lösung. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Harze gehen an der Luft in rothe Pigmente über, welche aber durch SH entfärbt werden. Die Farben der Fruchtscheiben dieser Flechten sind verschieden braun, rothbraun, schwarzbraun etc., oder mit dem *Thallus* gleich gefärbt. Vielleicht dass diese Färbungen durch Oxydation des Usnins in den Flechten hervorgerufen werden. Knop.

Strecker glaubt, nach Stenhouse's Analysen, für die Usninsäure die Formel $C^{34}H^{18}O^{14}$ aufstellen zu können. Durch die trockene Destillation dieser Säure erhielt Stenhouse einen interessanten farblosen Körper, den er wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit Orcin, Betaorcin nannte.

Das Betaorcin, durch Thierkohle völlig gereinigt, bildet farblose Prismen, die in kaltem Wasser weniger löslich sind, als das Orcin, in Alkohol und Aether sich aber leicht lösen. Seine Lösungen sind völlig neutral. Das Betaorcin lässt sich unzersetzt verflüchtigen, wobei seine Dämpfe erstickend riechen und

beim Anzünden mit russender Flamme brennen. Durch Ammoniak und feuchte Luft röthet es sich in wenigen Minuten, viel schneller als das gewöhnliche Orcin: das Betaorcin ist noch nicht näher untersucht. Durch kaustisches oder kohlensaures Kali erzeugt sich aus dem Betaorcin ein schön rothes Pigment; es scheint demnach das Betaorcin das einfachere, als Paarling in der Usninsäure vorhandene Chromogen. Strecker gibt für seine Bildung folgendes vorläufige Bild:

$$\left.\begin{array}{c}\text{Usninsäure}\\ C^{38}H^{18}O^{14}\end{array}\right\} = \begin{array}{c}\text{Betaorcin} + 4\ \text{Kohlensäure}\\ C^{34}H^{18}O^{6} + 4\ CO^{2}.\end{array}$$

Die kleinste Menge von Chlorkalk liefert mit Betaorcin dieselbe Röthung wie mit Erythrinsäure und Orsellsäure, während das gewöhnliche Orcin dadurch violett wird.

b. Chrysophansäure [1]) (Rhabarbersäure).

Diese Säure wurde von Rochleder und Heldt in der *Parmelia parietina* (gelben Wandflechte) aufgefunden; später fand ich mit Döpping, dass diese Flechtensäure identisch ist mit der gelben krystallinischen Säure aus der Rhabarber, worauf Berzelius vorschlug, sie Rhabarbersäure zu nennen. Sie findet sich in letzterer Wurzel neben einem rothen und braunen Harze, welche Seite 281 beschrieben wurden.

Man erhält sie aus der Rhabarber, indem man deren Pulver im Verdrängungsapparat mit 80procentigem Alkohol auszieht, und den Auszug abdampft. Das Extrakt wird in möglichst wenig Alkohol von 80% gelöst, und die filtrirte Lösung so lange mit Aether gemischt, als ein Niederschlag erfolgt; der Niederschlag besteht aus jenen zwei Harzen, in der ätherischen Lösung findet sich die Chrysophansäure, die in warzigen Körnern daraus allmählig anschiesst, und durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt wird.

Sie krystallisirt in goldgelben Warzen oder Nadeln, ist geruch- und beinahe geschmacklos, und lässt sich bloss theilweise unzersetzt verflüchtigen. Ihre empirische Formel ist $C^{10}H^{4}O^{3}$. Ihre Salze werden schon durch Kohlensäure zersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure ohne Zersetzung gelöst, und durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen; sie lässt sich daher durch vorsichtiges Mischen der Rhabarber mit Vitriolöl von fremden Stoffen frei darstellen, indem letztere verkohlt werden; Aether löst sie dann aus der gewaschenen und getrockneten Kohle auf. Doch fanden wir diese Darstellungsweise nicht sehr ergiebig. Mit Alkali bildet die Säure schöne tiefrothe Lösungen, beim Trocknen werden diese Salze violett. Durch concentrirte Salpetersäure entsteht aus der Chrysophansäure ein rother Stoff, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst; durch Zusatz von Essigsäure wird diese Farbe nicht verändert. — Die Säure scheint nicht in Harn überzugehen; ihre physiologische Wirkung ist noch nicht ausgemittelt.

13. *Purree, Jaune indien.*

Diese gelbe Farbwaare, die seit mehreren Jahren aus Ostindien nach Europa gebracht wird, soll zunächst aus Kameelharn bereitet werden, wenn die Kameele

---

[1]) Von *χρυσος*, Gold, und *φαινω*, ich scheine, wegen ihres goldgelben Glanzes.

die Früchte von *Mangostana mangifer* gefressen haben. Jedenfalls scheint das Pigment eigentlich vegetabilischen Ursprungs. Der Absatz aus dem Kameelharn wird gesammelt und in faustgrossen Kugeln getrocknet in den Handel gebracht. Stenhouse vermuthet, dass es der mit Magnesia eingedickte Saft einer ostindischen Pflanze sey. Es dient zum Gelbfärben.

Das Purree ist von Stenhouse und Erdmann zu gleicher Zeit untersucht worden. Seine gelbe Farbe rührt von einer gelben Säure her, die hauptsächlich als Magnesiasalz darin vorkommt. Erdmann nennt diese Säure Euxanthinsäure, Stenhouse Purreesäure.

Die Purreesäure $C^{40}H^{16}O^{21} + HO$) krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden gelben, dem Berberin ähnlichen, Nadeln, ist geruchlos und schmeckt bittersüsslich. In kochendem Wasser ist sie ziemlich, in kochendem Weingeist und Aether sehr leicht löslich. Bei der trockenen Destillation erzeugt sie ein krystallinisches Sublimat, Euxanthon (Purrenon) genannt, neben Kohlensäure und Wasser.

Die purreesauren Alkalien sind gelb und in Wasser so leicht löslich, dass es schwer hält, sie in Krystallen darzustellen. Mit Baryt und Kalk gibt die Purreesäure hellgelbe, gallertige Niederschläge; ihr Bittererdesalz ist sehr leicht löslich. Die meisten ihrer Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind gelb und gelatinös.

Durch Chlor und Brom können in der Purreesäure 2 At. H ersetzt werden, wodurch neue Säuren entstehen, welche in sehr vielen Punkten der ursprünglichen Säure analoge Eigenschaften darbieten, namentlich auch in gelben Nadeln krystallisiren, und meist gelbe, gallertige Salze bilden. Mit Schwefelsäure liefert sie eine gepaarte Säure (Hamathionsäure von Erdmann). —

Salpetersäure erzeugt, je nach dem sie kalt oder heiss angewandt wird, drei Nitrosäuren (nach Berzelius gepaarte Salpetersäuren) aus Purreesäure, nämlich:

Die Nitropurreesäure (Porrisalpetersäure von Berzelius);
die Coccinonsäure oder Coccinsalpetersäure und
die Styphninsalpetersäure oder Oxypikrinsäure.

Die Nitropurreesäure bildet mikroskopische körnige Krystalle von strohgelber Farbe, die in Wasser und kaltem Alkohol nicht löslich sind. Ihre Salze sind gelb und besitzen eine grosse Neigung, sich aus Wasser unter der Form einer Gallerte abzuscheiden. Es scheint in ihr 1 H durch 1 At. NO^4 ersetzt zu seyn.

Die Coccinsalpetersäure ist durch die scharlachrothe Farbe ihrer Salze ausgezeichnet, daher auch ihre Benennung. Ihre Reindarstellung ist bis jetzt äusserst schwierig, so dass auch ihre Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt werden konnte.

Die Styphninsalpetersäure, deren schon Seite 262 Erwähnung geschah, erzeugt sich, wenn Purreesäure längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wird. Sie entsteht aus vielen Materien ausser dem Purree, wie schon früher angeführt wurde. Ihre Krystalle sind blassgelbe, sechsseitige Säulen von zusammenziehendem, nicht bitterem Geschmack, und lassen sich theilweise sublimi-

ren; in kaltem Wasser sind sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie besteht aus $C^{12}HO^2 + 3\ NO^4 + 2\ HO$ oder aus

$$C^{12}H^2O^3 + 3\ NO^4 + HO.$$

Nach der ersteren, wahrscheinlicheren Formel unterscheidet sie sich von der Pikrinsalpetersäure dadurch, dass die letztere 1 At. H mehr und 1 O weniger enthält als die Styphninsalpetersäure. Ihre Salze sind meist orangefarben, und detoniren beim Erhitzen heftig; ihre neutralen Salze (die 2 At. Basis enthalten) sind der Mehrzahl nach in Wasser löslich. Sie unterscheiden sich von den, ihnen sonst sehr ähnlichen, pikrinsalpetersauren Salzen dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Barythydrat behandelt grün oder braungrün werden, während die pikrinsalpetersauren Salze dadurch sich blutroth färben.

Das durch Sublimation aus der Purreesäure dargestellte Purrenon (oder Euxanthon) bildet grosse blassgelbe Krystalle, die aus $C^{13}H^4O^4$ bestehen. Sie lösen sich in kochendem Alkohol und in kaustischen Alkalien mit gelber Farbe. Die meisten Salze werden durch seine weingeistige Lösung nicht gefällt; auch ist dieselbe ganz neutral.

14. Die Gelbbeeren. (Anhang: das Saftgrün.)

Diese Früchte von *Rhamnus tinctoria*, die auch unter dem Namen der persischen Beeren oder der *grains d'Avignon* im Handel vorkommen, liefern der Färberei eine schöne, aber nur wenig haltbare gelbe Farbe. Die grössere, hellere, grünlich gelbe Sorte von ihnen ist die weit geschätztere; die andere Sorte ist klein, zusammengeschrumpft, dunkelbraun. Das Pigment beider Sorten ist nach Kane wesentlich verschieden.

In den grossen, helleren Beeren findet sich das Chrysorhamnin, welches in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Aether ist, und aus der ätherischen Lösung in goldgelben glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Es ist neutral und besteht nach Kane aus $C^{23}H^{11}O^{11}$. Durch Kochen mit Wasser an der Luft wandelt es sich in das Xanthorhamnin um, indem es 1 HO und 2 At. O aufnimmt.

Das Xanthorhamnin $C^{23}H^{12}O^{14}$ findet sich in der kleineren, dunkleren Sorte der Gelbbeeren schon gebildet und kann daraus durch Kochen mit Wasser gewonnen werden. Es löst sich in Wasser mit braungrüner Farbe, nicht in Aether. Vielleicht ist es schon eine Art Humussubstanz.

Die Preisser'schen Angaben über das Chromogen dieser Farbstoffe bedürfen sehr der Bestätigung. — Man bedient sich der Gelbbeeren fast nur in der Zitzdruckerei.

Das sogenannte Saftgrün, die einzige unmittelbar aus einer Pflanze dargestellte grüne Farbe, die zum Malen angewandt wird, wird aus den unreifen Beeren von *Rhamnus cathartica* bereitet. Man unterwirft die gestossenen Beeren einer Art von Gährung, presst dann aus und dampft mit etwas Alaun und Potasche ein; es kommt in Blasen gebunden in Handel (daher auch Blasengrün). Das Saftgrün kann bloss als Wasserfarbe, und durchaus nicht zum Färben benützt werden. Durch Säuren wird es roth, durch Alkalien gelb.

15. Das Gelbholz.

Gelbholz heisst das Holz von *Morus tinctoria*, einem in Westindien wachsenden Baume. Seine für die Färberei wichtigen Bestandtheile wurden von Chevreul und Wagner untersucht; des letzteren Ergebnisse sind schon früher (Familie der Gerbstoffe Seite 303) mitgetheilt worden. Preisser's Angaben über das Morin sind geradezu falsch. (Wolff.)

Das Gelbholz färbt die mit Alaun gebeizten Zeuge gelb. Durch Auskochen mit Wasser lässt sich das Gelbholz nicht ganz erschöpfen, denn das ausgekochte Holz gibt mit Kalkmilch ein gelbbraunes Filtrat, welches gebeizte Zeuge noch intensiv gelb färbt. Das so erschöpfte Holz wird durch ClH oder verdünnte SO^3 cochenillroth gefärbt. Dumas u. A. haben behauptet, dass die Gerbsäure im Gelbholz beim Färben von Wolle derselben eine beim Verspinnen sehr nachtheilige Rauhigkeit verleihe. Wagner aber zeigte, dass gerade die Moringerbsäure das wesentliche Pigment im Gelbholz darstelle.

Von Interesse sind durch die neuesten Versuche von Wagner einige Zersetzungsprodukte der Moringerbsäure geworden.

a. Brenzmoringerbsäure $C^{12}H^6O^4$.

Diese durch trockene Destillation der Moringerbsäure entstehende krystallinische Substanz unterscheidet sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 O von der Seite 258 beschriebenen Phenylsäure und könnte daher auch Ueberphenylsäure genannt werden; überdiess scheint sie mit der Brenzkatechusäure identisch zu seyn. Bei der Destillation der Moringerbsäure geht die Brenzsäure zuerst als farbloses Oel über, welches bald zu gelblichweissen Krystallen erstarrt; letztere können durch Sublimation gereinigt werden.

Die Krystalle schmelzen bei 100^0, sieden bei 245^0 und sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren kaum sauer und schmecken bitterlich. Die wässrige Lösung reduzirt verschiedene Salze der edlen Metalle (z. B. $PtCl^2$) mit Leichtigkeit und färbt Eisenoxydsalze grün; die Lösung der Säuren in Alkali wird an der Luft unter O-Aufnahme schnell grün, braun, zuletzt schwarz.

Grosse Aehnlichkeit mit der Pyrogallussäure, die aber ausser der verschiedenen Zusammensetzung sich namentlich noch durch das Verhalten zu Kalkmilch unterscheidet, indem Pyrogallussäure damit purpurroth, Brenzmoringerbsäure grün wird. Ob ausser der Zusammensetzung, wie oben angedeutet, noch eine weitere Beziehung zwischen der Phenylsäure und der Brenzmoringerbsäure stattfindet, ist bis jetzt nicht zu entscheiden gelungen, namentlich konnte aus letzterer noch keine organische Basis dargestellt werden.

b. Bleibt eine wässrige Lösung der Moringerbsäure mehrere Monate häufigem Sonnenlicht ausgesetzt stehen, so scheint sie in Phenylsäure (Phenol) überzugehen. Mit Salpetersäure liefert die Moringerbsäure: Oxypikrinsäure (Seite 262).

c. Rufimorinsäure.

Wenn man feingepulverte Moringerbsäure mit englischer Schwefelsäure zusammenreibt, so erhält man eine braungelbe Lösung, aus welcher sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe krümliche Masse absetzt, welche, mit der kleinsten Quantität Ammoniak und Kali zusammengebracht, eine prächtig karminrothe Lösung bildet, und höchst wahrscheinlich mit der Carminsäure (pag. 476) identisch ist.

Es erscheint diese Bildung des Cochenillefarbstoffs aus Moringerbsäure weniger auffallend, wenn man bedenkt, dass auch andere Gerbsäuren in dem Thierorganismus merkwürdige Umänderungen erleiden, welche zum Theil auch künstlich erzielt werden können; (so geht Eichengerbsäure als Gallussäure in den Harn über); wenn man ferner erwägt, dass eine Reihe von Farbstoff-liefernden Insekten wie der *Coccus ilicis*, *polonicus* etc. auf Pflanzen leben, welche sehr reich an Gerbstoff sind, und das Pigment so wenig vorgebildet enthalten, als es bei der Cochenille mit den Opuntien (Cactus) der Fall ist. — Auch die pag. 305 erwähnte Rothgallussäure hat viele Aehnlichkeit mit der Karminsäure. Gelänge es Moringerbsäure in einheimischen Pflanzen in Menge aufzufinden, so würde durch die Erzeugung der Rufimorinsäure sicher mit der Zeit die Cochenille verdrängt werden. (Wagner.)

Das Morin wird durch starke Schwefelsäure nicht verändert und liefert namentlich nicht die ebenbesprochene rothe Säure. Sogar nichtgebeizte Zeuge werden von Gelbholz gelb gefärbt. Den Absud des Holzes muss man so schnell als möglich zum Färben verwenden, weil er an der Luft schnell braun-röthlich wird. — Uebrigens wendet man das Gelbholz selten zum Gelbfärben an, weil seine Farbe, obgleich haltbar, doch nicht schön ist. Dagegen dient es als Zusatz zu anderen Farbstoffen, z. B. zur Erzeugung von Sächsisch grün (mit Indigo) und von Schwarz (mit Kampecheholz, Kupfervitriol etc.).

16. Curcuma.

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *rotunda* gibt an Aether einen harzigen, bis jetzt nicht krystallisirt dargestellten, gelbbraunen Farbstoff ab, das Curcumin, der bei 40⁰ schmilzt, und dessen weingeistige Lösung durch Leim gefällt wird. Durch Alkalien wird es rothbraun, ebenso durch Borsäure. Concentrirte Mineralsäuren lösen es zum Theil mit karmoisinrother Farbe. Man benützt die *Curcuma longa* mehr als Gewürz, die *C. rotunda* mehr als Farbwaaren unter dem Namen Gelbwurz, z. B. zum Färben von Seide und Wolle; allein diese Farbe ist sehr wenig dauerhaft; wird sie mit Indigo zur Gewinnung von Grün verwandt, so wird die grün gefärbte Faser desshalb öfters wieder blau, weil das wenig haltbare Gelb durch Luft etc. zerstört wird.

17. Quercitron.

Der wichtigsten Eigenschaften der Bestandtheile dieser Rinde wurde schon Seite 303 gedacht. Sein Pigment hat vor dem Wau den Vorzug, dass es nur an den gebeizten Stellen der Faser haftet, während das Luteolin mehr ein substantiver Farbstoff ist, und also auch den nicht gebeizten Stellen anhängt. Es dient zum Gelbfärben der Baumwolle und auch der Wolle. Mit Eisen gebeizte Seide wird dadurch hell gelbgrau gefärbt.

18. Der Wau

stammt von *Reseda luteola,* einer in Europa sehr verbreiteten Pflanze, die hauptsächlich in den Blüthenspitzen ein ebenso schönes als dauerhaftes, gelbes Pigment enthält. Dasselbe, Luteolin genannt, ist gelb, krystallinisch und ohne Zersetzung verflüchtigbar. Seine blassgelbe wässerige Lösung gibt auf Wolle und Seide, die mit Alaun gebeizt worden, eine schön gelbe Färbung. Auch in Alkohol und Aether ist es mit gelber Farbe löslich. Von Salpetersäure und Schwefel-

säure wird es mit Orangefarbe gelöst. Seine Alkaliverbindungen sind goldgelb, in Wasser löslich, und werden an der Luft allmählig zersetzt; das gelbrothe hiebei entstehende Oxydationsprodukt ist nicht näher untersucht. Alaun, Zinnsalz, und Bleizucker fällen die Luteolinlösung gelb, Eisenvitriol braungrün. Die gelben Farbstoffe von *Serratula tinctoria* (Scharte), *Genista tinctoria* (Färbeginster) und *Datisca cannabina* dienen in ähnlicher Weise, wie der Wau zum Gelbfärben; während der Wau von ihnen allen das schönste und haltbarste Gelb liefert, so gibt der Färbeginster die wenigst dauerhaften Farben, die zugleich immer eine grünliche Beimischung zeigen.

19. Orlean.

Der Orlean wird aus dem klebrigen rothgelben Fruchtfleisch dargestellt, welches die Saamen der *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, umgibt und mit denselben in eine wallnussgrosse Kapsel eingeschlossen ist. Die Saamen werden zuerst aus der Kapsel herausgenommen, unter Wasser an einander gerieben, um ihren Ueberzug, gerade den Orlean, als Absatz zu erhalten; oder aber sie werden zerstampft, einer Art Gährung überlassen, dann geschlämmt, wobei sich der Farbstoff allmählig aus dem Wasser absetzt. Er kommt dann in getrockneten Kuchen in Handel.

Er enthält einen gelben extraktiven, und einen rothen, mehr harzigen Farbstoff; letzterer wird von Vitriolöl mit schön indigblauer Farbe gelöst. Alkalien lösen ihn mit rothgelber Farbe. Preisser will sein Chromogen (Bixin) krystallinisch dargestellt haben, und nennt desshalb den rothen Farbstoff Bixëin; es soll aus ersterem durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak entstehen.

Man benützt den Orlean zum Röthlichgelbfärben von Seide, auch von Wolle und Baumwolle, wobei man sich gewöhnlich alkalinischen Wassers bedient. Er fixirt sich ohne Beizmittel, aber die Farben schiessen an der Luft bald ab.

Braconnot wollte in den Spargelbeeren ein dem Orleanfarbstoff identisches Pigment aufgefunden haben; Kerndt zeigte, dass dieselben einen gelben Farbstoff Chrysoidin $C^{24}H^{22}O^8$, und einen rothen Eoïdin $C^{24}H^{22}O^3$ enthalten, dass aber deren Identität mit dem Orleanpigment nicht stattfinde, indem letzteres aus $C^{16}H^{13}O^2$ bestehe.

20. Scoparin $C^{21}H^{11}O^{10}$ (empirische Formel).

Mit diesem Namen belegte Stenhouse einen krystallinischen gelben Farbstoff, welcher in *Spartium scoparium* neben einer kleinen Menge einer flüchtigen bitteren Pflanzenbasis (Spartein) auftritt.

Man erhält denselben durch längeres Auskochen der zerkleinerten Pflanze mit Wasser und Einengen der Abkochung, wo nach 24 Stunden eine grünbraune Gallerte entsteht. Dieselbe wird in kochendem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, gelöst, und die heisse Lösung durch einen mit Baumwolle verstopften Trichter filtrirt. Das klare Filtrat gerinnt beim Erkalten wieder zu einer grünlichen Gallerte, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen, hernach im Wasserbad eingetrocknet, gepulvert und wieder in heissem Wasser gelöst wird; ein grosser Theil des beigemengten Chlorophylls bleibt ungelöst zurück. Das auf diese Art erhaltene gallertige Scoparin stellt nach dem Trocknen im luftleeren Raum eine blassgelbe amorphe Masse dar, welche schwie-

rig aus Wasser, leichter aus Weingeist in sternförmigen Krystallen gewonnen werden kann.

Das reine Scoparin ist hellgelb, ohne Geschmack und Geruch, ganz neutral, daher auch sein Atomgewicht noch nicht festgestellt werden konnte. Es löst sich sehr leicht in reinen und kohlensauren Alkalien, auch in concentrirter Säure; die Lösungen sind grüngelb. Durch Chlorkalk wird es dunkelgrün gefärbt. Es ist nicht flüchtig; auf dem Platinmesser erhitzt, verbrennt es mit heller gelber Flamme. Von Silber- und Quecksilbersalzen wird seine Lösung nicht gefällt, wohl aber von Bleiessig und Bleizucker. Es vermittelt die von manchen Aerzten erprobte harntreibende Kraft des Spartium scoparium; 5 gran Scoparin wirken stark diuretisch; narkotische Wirkungen, welche das Spartiumkraut besitzt, äussert das Scoparin nicht; dieselben stammen von dem dasselbe in jener Pflanze begleitenden Alkaloid (Spartein pag. 391) her. Stenhouse.

21. Das Chlorophyll oder Blattgrün.

Synonyme: Chromüle, Viridin.

Die im Pflanzenreich so ausserordentlich verbreitete grüne Färbung scheint immer (vielleicht mit alleiniger Ausnahme des Flechtengrüns, siehe Seite 432) von einem und demselben Pigmente herzurühren, das man Chlorophyll genannt hat, weil es in bedeutendster Ausdehnung in den Vegetationsblättern vorgefunden wird. Es wird diese grüne Färbung im Allgemeinen nur an solchen Pflanzen und Pflanzentheilen wahrgenommen, welche unter Einfluss des Lichtes sich entwickelt haben; man findet es daher nicht in den Wurzeln, nicht im Mark und in den Holzschichten, nicht an solchen Pflanzen, die in völliger Dunkelheit [1]) aufwachsen. Doch fand Raspail grüne Theile in gewissen Saamen, und Humboldt bemerkte eine grüne Färbung an mehreren in dunkeln Gruben wachsenden Gräsern.

Das Chlorophyll findet sich übrigens nicht in den alleräussersten Zellenlagen der im Licht wachsenden Pflanzentheile, also nicht in den Epidermiszellen; dagegen in den etwas tiefer gelegenen Zellschichten, die von der Oberhaut bedeckt werden. Es kommt immer innerhalb der Zellen und in ungelöster Form vor, gewöhnlich unter der Form grüner Körnchen im Zellsaft schwimmend; letzterer ist allermeist ungefärbt, erhält aber durch die grünen Körnchen für das unbewaffnete Auge eine grüne Färbung. Doch trifft man auch in gewissen Pflanzenblättern einen rothen Zellsaft, wo dann das Chlorophyll entweder ganz unsichtbar wird, oder dem Roth eine braune Nuance ertheilt.

Die Chlorophyllkörnchen bestehen aber keineswegs aus reinem Pigment; im Gegentheil macht letzteres nur den geringsten Theil desselben aus, und findet sich immer begleitet von Proteïnstoffen, Stärkmehlkörnern und hauptsächlich einem, an sich ungefärbten, wachsartigen Fett. Mulder nennt dieses Gemenge von Substanzen, welche zusammen als grün gefärbte, mikro-

[1]) Derartige in der Dunkelheit auferzogene Gewächse bleiben weiss, weich und saftig, sie entwickeln häufig die bitteren Stoffe nicht, die in ihnen beim Einflusse des Lichtes zum Vorschein kommen, und man bedient sich solcher etiolirenden oder bleichsüchtigen Pflanzen gerade desshalb häufig als Nahrungsmittel.

skopische Agglomerationen in den Zellen auftreten, b Chlorophyll, oder Chlorophyll der Botaniker, während er das reine Pigment durch die Bezeichnung c Chlorophyll oder Blattgrün der Chemiker davon unterscheidet. Die Quantität an letzterem ist auch bei der intensivsten grünen Färbung der Pflanzen eine so unbedeutende, dass man Mühe hat, von den Blättern eines ganzen Baumes auch nur die zu einer Elementaranalyse nöthige Menge des isolirten Farbstoffes zu gewinnen, und man hat behauptet, dass die Blätter nicht reicher daran seyen, als die gefärbten Zeuge an Farbstoff.

Die Darstellung des reinen Blattgrüns ist wegen der Menge von Materien, mit welchen es, und zum Theil sehr innig, gemischt, auftritt, eine ziemlich umständliche. Folgende von Berzelius vorgeschriebene Methode lässt wohl den Zweck seiner völligen Reinigung am ehesten erreichen, wobei übrigens nicht versichert werden kann, dass die Zusammensetzung und Eigenschaften des Pigments durch die dabei angewandten Proceduren und kräftigen chemischen Mittel keine Veränderung erleiden. Es wird die Vermuthung gewisser hiebei bewirkter Modifikationen um so wahrscheinlicher, als nachgewiesener Maassen schon das Chlorophyll getrockneter Blätter einige Verschiedenheiten von dem frischen, feuchten Blattgrün darbietet.

Man zieht nach Berzelius die Blätter mit Aether aus, wodurch Wachs und Farbstoff in Lösung gelangen; die letztere wird abgedunstet und ihr Rückstand wieder in heissem Alkohol gelöst. Aus diesem scheidet sich beim Erkalten das Wachs ab, während das Blattgrün in Lösung bleibt. Noch scheint aber dasselbe von einer kleinen Menge eines anderen Pigments oder eines Zersetzungsproduktes von Chlorophyll nicht ganz frei zu seyn; daher man die alkoholische Lösung eindampft, ihren Rückstand in starker Salzsäure löst, und durch Wasser das Chlorophyll wieder ausfällt; dieses wird hernach noch in Kalilösung aufgenommen, und durch Essigsäure daraus niedergeschlagen.

Das so rein gewonnene Blattgrün stellt nach dem Trockenen eine amorphe, dunkelgrüne Masse dar, die nicht krystallisirt erhalten werden kann, und deren Pulver die Farbe des frischen Grases zeigt. Rücksichtlich mancher seiner Eigenschaften, namentlich seiner Löslichkeitsverhältnisse, schliesst es sich an die Harze an, unterscheidet sich aber von diesen durch den Mangel an Schmelzbarkeit; über 200^0 erhitzt, wird es zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Weingeist, Aether, ätherischen wie fetten Oelen; seine Lösungen sind schön grün, werden aber durch das Sonnenlicht bald gelbgefärbt, indem sich das Blattgrün in ein gelbes Harz (wahrscheinlich das später zu erwähnende Xanthophyll) umwandelt. Die salzsaure Chlorophylllösung wird beim Einlegen von metallischem Zink in dieselbe entfärbt, gelblich; durch Abdampfen auf dem Wasserbad färbt sie sich wieder grün. Es scheint demnach ein Chromogen des Chlorophylls wenigstens künstlich vorzukommen.

Durch Salpetersäure wird das Blattgrün gelb gefärbt; durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure wird es mit prächtig grüner Farbe gelöst, durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Auch in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, und Alaun erzeugt in seinen alkalischen Lösungen einen grünen Lack. Wegen seiner völligen Unbeständigkeit, namentlich dem Licht gegenüber, kann das Chlorophyll nicht zum Färben benützt werden.

Es ist bis jetzt bloss Eine Elementaranalyse des reinen Blattgrüns (aus Pappelblättern) angestellt worden, aus der sich nach Mulder folgende Formel

ergibt: $C^{18}H^{9}NO^{8}$; hiernach wäre es ein stickstoffhaltiges Pigment, welches sich dem Indigo nähern würde.

Ueber die Erzeugung des Chlorophylls durch die Pflanzen hat man drei Hauptansichten aufgestellt, die alle bis jetzt nur als Vermuthungen angesehen werden können:

α) es komme in den Pflanzen und Pflanzentheilen, die überhaupt unter geeigneten Umständen eine grüne Farbe entwickeln, ein farbloser im Zellsaft gelöster Stoff, das Chromogen des Chlorophylls, vor, welcher unter gewissen Verhältnissen, hauptsächlich unter Einfluss des Lichts, sich oxydire und damit zu dem grünen Pigment sich umgestalte.

Für die Existenz eines solchen Chromogens des Blattgrüns lässt sich die Entfärbung des letzteren durch H im *status nascens* (siehe S. 494) anführen, so wie die Möglichkeit, so entfärbtes Blattgrün durch Abdampfen an der Luft wieder in grünes Pigment überzuführen. — In der Pflanze selbst aber ist dieses Chromogen noch nicht nachgewiesen, und überdiess wäre mit dessen Nachweisung die Frage immer noch offen, aus welchen näheren Materien das Chromogen seinen Ursprung nehme.

β) Andere lassen das Chlorophyll aus Proteïnstoffen und wieder Andere

γ) aus Amylum entstehen. Da diese beiden Materien immer neben Chlorophyll vorkommen, konnte man leicht auf diese Vermuthungen geführt werden, die aber in keiner Weise sich beweisen lassen; man könnte vielleicht mit demselben Rechte es aus dem Wachse ableiten, das ein mindestens ebenso constanter Begleiter des Blattgrüns ist, als die vorgenannten Materien.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass Chlorophyll nur da vorzukommen und erzeugt zu werden scheint, wo unter dem Einflusse des Lichtes von den Pflanzen Sauerstoff ausgehaucht wird, und dass umgekehrt nur diejenigen Pflanzen und Pflanzentheile im Lichte Sauerstoff entwickeln, welche grün sind oder wenigstens Chlorophyll enthalten. Mulder versucht diese unleugbare Beziehung zwischen der sogenannten Tagsrespiration der grünen Theile und ihrer Färbung dadurch zu erklären, dass er annimmt, es werde unter Einfluss des Lichtes aus Amylum Wachs erzeugt, welches auch wirklich das Blattgrün immer begleitet. Diese Umwandlung kann nur durch einen Reduktionsprocess des Stärkmehls vor sich gehen, indem das Wachs eine bei weitem O-ärmere Substanz als letzteres ist; ein Theil des hiebei frei werdenden O oxydirt nun nach Mulder das farblose Chlorophyllchromogen, während des ersteren Ueberschuss gasförmig abgeschieden wird. Es würden hienach die grünen Theile den O nicht aushauchen, weil sie grün sind (wie man häufig annahm), sondern sie würden grün werden, indem sie O ausathmen; die grüne Färbung und das O-Ausathmen wären gleichzeitig vor sich gehende Processe, und die Chlorophyllbildung würde so wenig die O-Abscheidung bewirken, dass sie im Gegentheil eher den Grund zu einer gewissen O-Verschluckung abgeben würde.

Es lässt sich übrigens die eigentliche Quelle des ausgeathmeten Sauerstoffs noch in keiner Weise sicher bezeichnen (siehe weiter unten), und auf der anderen Seite lässt sich die Bildung von Wachs aus Stärkmehl, und überhaupt der grossartige durch das Pflanzenleben vermittelte Reduktionsprocess von O-reichen Mate-

rien noch auf ganz andere Weise erklären, als durch stete Abscheidung von gasförmigem O. Wir erinnern nur z. B. an die Bildung von Buttersäure aus Milchsäure und Zucker, sowie hauptsächlich an das Seite 311 entwickelte Liebig'sche Gesetz, wonach es begreiflich ist, wie selbst durch Oxydationsvorgänge durch O-Zufuhr, mittelbar Reduktionserscheinungen an organischen Materien erzielt werden können.

Wir werden noch im Nachfolgenden Gelegenheit finden, die Frage über die Quelle des von den grünen Pflanzentheilen ausgehauchten Sauerstoffs weiter zu berühren, nachdem die wichtigsten Grundsätze über den bei den Pflanzen beobachteten Gasaustausch überhaupt vorangeschickt worden sind.

Bei allen lebenden Pflanzen gehört ein beständiger Gasaustausch gerade so zu den unentbehrlichsten Lebensbedingungen wie bei den Thieren, und man hat ihn desshalb, nach Analogie der letzteren, auch bei den Pflanzen Athmungsprocess oder Respiration genannt. Es sind nun durch eine Reihe ausgezeichneter Forschungen folgende allgemeine Sätze über die Pflanzenrespiration unzweifelhaft nachgewiesen:

a. Alle nicht grünen, oder richtiger alle kein Chlorophyll enthaltenden, Gewächse absorbiren beständig O und hauchen fortwährend CO^2 aus. Sie stehen demnach, wenigstens nach der Natur des aufgenommenen und abgeschiedenen Gases, in Parallele mit der ungeheuren Mehrzahl der Thiere.

b. Alle chlorophyllhaltigen Pflanzentheile verschlucken bei Abschluss des Lichtes O und hauchen ebenso Kohlensäure aus, wie die in a bemerkten Pflanzen und Pflanzentheile.

c. Dagegen athmen alle grünen Pflanzentheile unter Einfluss des Lichtes, besonders des Tageslichts, Sauerstoff aus und verschlucken Kohlensäure. Ihre Respiration steht, unter der genannten Bedingung, im Gegensatz nicht nur zu dem Gasaustausch aller nicht grünen Pflanzentheile und zu dem der grünen Theile in der Dunkelheit, sondern auch zu dem allgemeinen Athmungsprozess der Thiere; dagegen verhalten sich gewisse Infusorien im Sonnenlicht den grünen Pflanzentheilen durchaus analog.

Man kann die grünen Pflanzentheile und damit die Vegetation im Grossen, als die Werkstätte eines grossartigen Reduktionsprozesses der Natur ansehen, worin die von zahllosen lebenden Wesen und durch die mannigfaltigsten Vorgänge der Kunst und der unbelebten Natur erzeugte und der Atmosphäre beigemengte Kohlensäure zersetzt, ihr Kohlenstoff fixirt, ihr O dem Luftkreis zurückgegeben wird. Die grünen Pflanzen sind demnach die bis jetzt einzig bekannten Regulatoren für die Mischung der Atmosphäre, die entschiedensten und grossartigsten Luftverbesserer. [1]) Es knüpfen sich an diese Ansicht die scharfsinnigen Vermuthungen Brogniart's über den grossen Reichthum der Atmosphäre an Kohlensäure in vorhistorischen Zeiten; vermittelst riesenhafter

---

[1]) Es versteht sich von selbst, dass eine solche Luftverbesserung durch die Pflanzen nur dann angenommen werden kann, wenn die Menge des bei Tag abgeschiedenen O die Quantität des bei Nacht verschluckten O übertrifft; dieses scheint nun in der That der Fall zu seyn.

Farrenkräuter, Lycopodiaceen etc. scheint allmählig diese Atmosphäre von Kohlensäure soweit befreit worden zu seyn, wie wir sie jetzt antreffen: wir finden die theilweisen Resultate des damaligen, äusserst ausgedehnten und energischen Zersetzungsprocesses der Kohlensäure durch die vorsündfluthliche Pflanzenwelt in den ungeheuren Stein- und Braunkohlenlagern der Jetztzeit. Morren und Aimé haben überdiess neuerer Zeit nachgewiesen, dass diese Luftverbesserung nicht bloss durch die grünen Pflanzen des Festlands erfolge, sondern dass auch der ausgedehnten Vegetation innerhalb des Meeres eine ebensolche wichtige Aufgabe zugetheilt ist.

Je länger die Pflanzen dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind, um so mehr Kohlensäure wird von ihnen zersetzt, um so mehr Kohle fixirt und O ausgehaucht, um so kräftiger und schneller gedeiht also die Pflanze; desshalb durchläuft bei der nördlichen Mitternachtssonne das Pflanzenleben in 6 Wochen dieselben Perioden, wozu es im schönen Italien 4—5 Monate bedarf (Berzelius).

Die Aufnahme von Kohlensäure und Fixation ihres Kohlenstoffs findet bei den chlorophyllhaltigen Theilen nur dann Statt, wenn ihre Zellen unversehrt sind; jede einzelne Zelle, in welcher sich das Pigment befindet, zeigt sich, so lange sie unversehrt ist, fähig, im Lichte Sauerstoff abzuscheiden. Sowie aber die Organisation aufgehoben wird, so hat auch diese Funktion ihr Ende erreicht, die also an das individuelle Zellenleben gebunden scheint. Die Epidermiszellen, welche nie Chlorophyll enthalten, sind auch nie fähig, Kohlensäure zu verschlucken und O auszuathmen.

Die meisten Pflanzen können unzweifelhaft von durchaus unorganischer Nahrung, d. h. von Kohlensäure, Ammoniak und gewissen fixen Salzen leben, (vgl. S. 20); eine reichliche Kohlensäurezufuhr scheint ihrem Gedeihen wirklich in hohem Grade förderlich zu seyn, ja Liebig erklärt den grössten Theil des Nutzens, welchen die Kulturpflanzen so augenscheinlich vom Humus ziehen, aus dessen Fähigkeit, innerhalb einer bestimmten Zeit der Pflanze eine reichliche Kohlensäurequelle zu eröffnen. Doch führten Saussure's Versuche zu dem Schlusse, dass die Kohlensäure der umgebenden Luft (bei geschlossenem Raume) nur dann noch vortheilhaft für die Pflanzen sey, wenn sie höchstens $^1/_{12}$ der Luft betrage; reines Kohlensäuregas wirkt auf Pflanzen wie Thiere entschieden schädlich. Draper behauptete, dass die Pflanzen das Vermögen besitzen, auch aus gebundener Kohlensäure, z. B. aus einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron im Sonnenlichte O abzuscheiden, Grischow fand diese Angabe nicht bestätigt. Als noch weniger richtig hat sich die Mittheilung von Schulz erwiesen, nach welcher die Pflanzen aus sehr verschiedenen kohlensäurefreien Lösungen Sauerstoff zu entwickeln im Stande seyn sollten, z. B. aus Lösungen von Zucker, Milchsäure, organischsauren Salzen; Boussingault, Griesebach, Barreswil wiederholten diesen Versuch, ohne irgend freien O dabei erhalten zu können.

Wir haben schon oben angeführt, dass der Ursprung des Sauerstoffs, welchen die grünen Pflanzen im Lichte ausathmen, in keiner Weise unzweifelhaft ausgemittelt sey; er kann theilweise von der durch die Blätter oder die Wurzel verschluckten oder aufgenommenen Luft herrühren; sein grösserer Theil aber könnte durch direkte Zersetzung der bei Tag von den Blättern absorbirten Kohlen-

säure, dann von der durch die Wurzel aufgenommenen, in Wasser gelösten Kohlensäure, aber auch durch Zersetzung von Wasser, oder durch die Reduktion gewisser O-reicher, organischer oder unorganischer, Materien frei geworden seyn. Ebenso wenig ist die unmittelbare Quelle der von den grünen Theilen in der Dunkelheit, von den nicht grünen Theilen unter allen Umständen, ausgehauchten Kohlensäure bis jetzt zuverlässig nachgewiesen. Nur so viel scheint durch die vorhandenen Beobachtungen festgestellt:

α. Dass die grünen Theile keinen O aushauchen, wenn die sie umgebende Luft keine Kohlensäure enthält.

β. Dass die Pflanzen nicht allein den C der Kohlensäure fixiren, sondern eine an O ärmere, aber desselben nicht ganz beraubte Verbindung des Kohlenstoffs (mit O).

γ. Dass die Pflanzen, in einer Luft, die weder O noch Kohlensäure enthält, auf die Dauer nicht fortleben können.

δ. Dass die Pflanzen im Sonnenlichte bei einer Kohlensäure-freien Luft nicht gedeihen, wohl aber in der Dunkelheit.

ε. Dass die O-Aushauchung während des Tages im Allgemeinen über die O-Absorption bei der Nacht überwiegt; sonst könnte natürlich keine Verbesserung der Luft durch die Vegetation Statt finden.

ζ. Dass die Volumina des bei Nacht aufgenommenen O und der dabei ausgehauchten Kohlensäure, sowie bei den nicht grünen Theilen überhaupt die Mengen von absorbirtem O und exspirirter Kohlensäure, einander nahezu (wenn auch nicht ganz) entsprechen.

Ob die Pflanzen je fähig sind, elementaren Stickstoff aus der Luft zu fixiren, ist neuester Zeit wieder ziemlich unwahrscheinlich geworden; jedenfalls scheint das Ammoniak der Atmosphäre (und auch des Bodens) den Pflanzen die bei weitem wichtigste Zufuhr zur Bildung von N-haltigen Materien zu liefern. Eine N-Aushauchung scheint bei den Pflanzen nie vorzukommen, ausser soweit sie atmosphärische Luft an sich oder in Wasser gelöst absorbirt haben, wo sie allmählig den Stickstoff wieder abscheiden.

Ueber den Gasaustausch bei der Keimung und beim Reifen der Früchte wurde auf Seite 88 und 92 Einiges mitgetheilt. Im Allgemeinen ist noch beizufügen, dass die chlorophyllhaltigen Theile, von dem Augenblicke an, wo ihr Blattgrün verschwindet, sich ganz wie die nichtgrünen Theile verhalten, also fortwährend CO^2 aushauchen; dass aber auch anscheinend nicht grüne Theile im Lichte O ausscheiden, wenn sie nur Chlorophyll enthalten, so gewisse rothe Pflanzen, bei denen das Blattgrün nur durch den rothen Zellsaft etc. maskirt ist (Roeper).

22. Das Erythrophyll und das Xanthophyll.

Sehr viele Blätter verlieren beim Herannahen des Herbstes oder Winters ihre grüne Farbe, indem sie sich gelb, roth oder auch braun färben, und man betrachtet im Allgemeinen diese Farbenänderung als ein Zeichen des beginnenden Absterbens derselben, was es auch in vielen Fällen in der That ist.

Dagegen machte H. Mohl auf einen periodischen, mit jedem Winter bei ausdauernden Blättern sich wiederholenden, Farbenwechsel aufmerksam, welcher kein Zeichen ihres Todes abgibt, indem sich die gelbe winterliche Färbung solcher Blätter mit kommendem Frühling wieder in die sommerliche grüne Farbe

umwandelt. Mohl hat in diesem Falle eine Veränderung des Blattgrüns selbst nachgewiesen, indem dieses dabei seine sattgrüne Farbe einbüsst und einen gelblichen Farbenton annimmt. Die Ursache dieser Farbenänderung ist nicht bekannt, doch lässt sich vermuthen, dass sie mit Veränderungen im Athmungs- und Ernährungsprocesse dieser Blätter durch die Temperatur-Verhältnisse des Herbstes, durch die Erschöpfung der Vegetation während der warmen Jahreszeit etc. zusammenhängt. Die nächste Ursache ist wohl die, dass kein frisches Blattgrün im Herbste mehr erzeugt und das vorhandene durch das Sonnenlicht zerstört, gebleicht wird.

Bei den jeden Winter absterbenden Blättern scheint das Gelbwerden auf einer ähnlichen, wahrscheinlich derselben Ursache zu beruhen, nämlich auf einer Umänderung des Chlorophylls, nur dass diese vielleicht hier weiter geht, oder aber dass aus anderen, in den speziellen Lebensumständen der Pflanzen mit abfallenden Blättern begründeten, Verhältnissen das Blatt abstirbt. Der gelbe Farbstoff, Xanthophyll, findet sich auch hier an der Stelle des Chlorophylls, ist wie dieses im Zellsaft unlöslich und überhaupt harzartiger Natur. Berzelius hat nachgewiesen, dass aus einer alkoholischen oder ätherischen Blattgrünlösung durch das Sonnenlicht in kurzer Zeit derselbe oder ein höchst ähnlicher gelber Körper entstehe (siehe oben).

Die Bildung von rothem Pigment (Erythrophyll) findet im Herbste ebenfalls in manchen Blättern Statt, und zwar hauptsächlich bei solchen Pflanzen, welche rothe Früchte tragen. Der rothe Farbstoff der Fruchthaut besitzt auch in der That in manchen Fällen ganz dieselben Eigenschaften wie das Blattroth. Ueber die Ursache seiner Entstehung scheint nur so viel gewiss, dass das Sonnenlicht dabei wesentlich betheiligt ist, und dass er nicht aus Chlorophyll entsteht (Mohl); er gehört nach seinen Eigenschaften zu den extraktiven Pigmenten, findet sich daher auch meistens im Zellsaft gelöst, und (wenigstens häufig) in solchen Zellen, welche kein Chlorophyll führen. In Aether ist das Blattroth unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser und Alkohol. Seine wässerige Lösung geht beim Abdampfen etc. leicht in humusartige Materie über, durch deren Entstehung überhaupt die braune Farbe absterbender und besonders feucht gewordener Blätter erklärt werden kann.

Durch Alkalien wird das Blattroth grün, aber nicht blau; diese Grünfärbung beruht aber keineswegs auf der Erzeugung von Blattgrün, wie Macaire fälschlich geschlossen hatte. Die Ansichten von Macaire und Décandolle, sowie von Marquart über die chemischen Metamorphosen des Chlorophylls in andere Farbstoffe der Blätter und Blüthen, wobei sie von ersterem bald O, bald HO aufgenommen oder abgegeben werden lassen, sind theils jetzt schon chemisch und pflanzenanatomisch widerlegt, theils ganz willkürlich und unwahrscheinlich (vgl. auch das S. 466 Gesagte).

Leider ist über die Elementarzusammensetzung sowohl des rothen als gelben Blattpigments durchaus nichts bekannt, woran theils die äusserst geringen Mengen, in welchen sie auftreten, theils die grossen Schwierigkeiten ihrer absoluten Reindarstellung die Hauptschuld tragen.

XXI. Familie: die Kohlenstickstoffradikale und deren Ableitungen.

Diese Radikale sind, wie ihr Name ausdrückt, binäre Verbindungen von C und N, und verhalten sich im Gegensatz zu den meisten anderen organischen Radikalen nicht in der Art der Metalle und des Wasserstoffs (Basyle von Graham), sondern in der Art der Salzbildner, Haloide, daher man sie Halyle zu nennen vorgeschlagen hat. Sie gehen eine zahlreiche Reihe von Verbindungen ein, die namentlich desshalb von hohem Interesse sind, weil sie durchgängig künstlich dargestellt werden können, und auch sonst in sehr zahlreichen Punkten die organische Chemie mit der unorganischen verknüpfen. Häufig spielen die Verbindungen dieser Radikale mit anderen Elementen selbst wieder die Rolle von Radikalen, und es scheinen hier sogar Metalle in die organischen Radikale aufgenommen werden zu können, ohne ihre Eigenschaften von haloidartigen Radikalen aufzuheben. — Von den zwei hierher zu stellenden Radikalen, dem Cyan und dem Mellon, ist nur das erstere schon jetzt als gründlich erforscht zu betrachten.

I. Cyan und seine Verbindungen nebst dem Paracyan.

Die Entdeckung des Cyans [1]) durch Gay-Lussac wird in der Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie immer als Epoche machend gelten müssen, da sie zuerst die Lehre von den zusammengesetzten Radikalen hervorrief, und dieser neuen Lehre auch bis auf den heutigen Tag den wichtigsten, thatsächlichen Stützpunkt lieferte.

Das Radikal Cyan, C^2N, kommt so wenig frei in der Natur vor, als das ihm so ähnliche Chlor oder Brom; aber auch Cyanverbindungen begegnen wir nur selten unter den Naturerzeugnissen, ohne Zuthun der Kunst, nämlich nur in gewissen complicirten Pflanzen- und Thierstoffen, z. B. Amygdalin, Caffein, Harnstoff, bei denen es überdiess noch zweifelhaft ist, ob sie in der That schon fertig gebildetes Cyan enthalten; ausserdem trifft man in einigen wenigen Pflanzen Blausäure (wohl nur als Zersetzungsprodukt des Amygdalins) und im menschlichen Speichel eine Verbindung des sogenannten Schwefelcyans.

Auch bei den Kunstprocessen tritt das Radikal Cyan nie als solches, im ungebundenen Zustande auf, so weit nicht vorher schon Cyanverbindungen gebildet worden waren. Dagegen entstehen Cyanverbindungen künstlich auf höchst mannigfaltige Weise, wenn Kohlenstoff und Stickstoff im sogenannten *status nascens* oder sonst unter günstigen Umständen zusammentreffen. Erst aus gewissen Cyanverbindungen lässt sich dann das Radikal Cyan isoliren.

Die Verhältnisse, unter welchen gewöhnlich Cyanverbindungen ihren Ursprung nehmen, sind etwa folgende:

1. Glühen von stickstoffhaltigen organischen Materien bei Gegenwart von fixem Alkali. Das letztere wird hiebei reducirt, und sein Metall mit Kohlenstoff und Stickstoff zu einer durch Glühen nicht mehr zerstörbaren Verbindung, einem Cyanalkalimetall, vereinigt. Diese Darstellungsweise war bisher

---

[1]) Die Benennung Cyan (von κυανος, blau) bezieht sich auf die ältestbekannte Verbindung des Cyans, nämlich das Berlinerblau.

weitaus die wohlfeilste, ergiebigste und daher praktisch wichtigste für die Bereitung der Cyanverbindungen im Grossen; neuester Zeit aber gewinnt es den Anschein, als ob die sogleich nach ihrem Prinzipe zu beschreibende zweite Methode der Cyangewinnung mit der Zukunft dieser ersten jedenfalls den Rang streitig machen würde (siehe beim Blutlaugensalz das Verfahren von Boissière).

2. Wenn Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali geleitet wird, so erzeugt sich, selbst bei Anwendung von N-freier Kohle (z. B. verkohltem reinem Zucker) etwas Cyankalium, und es ist damit die Möglichkeit erwiesen, Cyan und alle seine Verbindungen (den Harnstoff mit eingeschlossen) aus durchaus unorganischen Materien darzustellen. Uebrigens ist die Menge des bei der angeführten Operation gewonnenen Cyanmetalls eine ungleich grössere, wenn die Kohle selbst N-haltig war.

3. Wenn N-Gas und Kohlensäure über erhitztes Kalium streichen (Delbrück).

4. Wenn Kohlensäure und Ammoniakgas über erhitztes Kalium geleitet werden.

5. Wenn Kalium in Kohlenoxydgas geglüht, und über die Verbindung beider Stickoxydgas geleitet wird.

6. Hinüberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohle, selbst Graphit.

7. Einwirken von verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs auf gewisse organische Verbindungen, z. B. auf Kohlenhydrate (Thénard), oder auf ätherische Oele (Sobrero). Hiebei zeigen sich sehr häufig Spuren von Blausäure (Cyanwasserstoff).

8. Die Destillation gewisser sauerstoffsaurer Ammoniumoxydsalze, so wie mehrere andere Verfahrungsweisen erzeugen die Nitrile (vgl. S. 362), die nach dem früher Gesagten vielleicht alle als Cyanverbindungen zu betrachten sind (s. Seite 363).

9. Die Zersetzung des Amygdalins durch Gährung, so wie durch mancherlei ächt chemische Einwirkungen, liefert Blausäure.

10. Die trockene Destillation vieler N-haltigen organischen Substanzen.

11. Die Destillation von Proteïn- oder Leimkörpern mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Wir gehen nach diesen allgemeinen Bemerkungen zu der Einzelbetrachtung des Cyans, Paracyans und der Cyanverbindungen über.

Das Radikal Cyan C^2N (Cy).

Synonym: Cyanogen, Blaustoff.

Es wird, wie schon oben bemerkt wurde, nie im isolirten Zustand aus C und N erzeugt, sondern nur in Verbindung mit Metallen oder Wasserstoff. Seine Abscheidung aus den Cyanverbindungen gelingt am besten durch Erhitzen des Cyanquecksilbers und Auffangen des hiebei sich entwickelnden Gases über Quecksilber; oder auch durch Erhitzen der gewöhnlichsten Cyanverbindung des Handels, des gelben Blutlaugensalzes, mit Quecksilberchlorid (Kemp).

Es ist ein farbloses Gas von durchdringendem, stechendem Geruch und

1,80 spec. Gewicht. Wasser verschluckt davon sein $4\frac{1}{2}$faches, Alkohol sein 23-faches Volum. Beide Lösungen des Cyangases sind anfangs farblos, zersetzen sich aber bald unter Braunwerden und Trübung, indem sie zur Entstehung von nicht weniger als acht neuen Körpern Veranlassung geben, nämlich Blausäure, Kleesäure, Kohlensäure, Cyansäure, Azulmsäure oder Paracyan, Ameisensäure, Harnstoff und Ammoniak. Es ist dieses eines der frappantesten Beispiele von der ausserordentlichen Umsetzungsfähigkeit zweier so einfacher Materien (C^2N und HO). — Angezündet brennt das Cyan mit schön violetter Flamme. Durch starken Druck, so wie durch Erkältung bis -28^0 wird es zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet, die bei noch grösserer Kälte zu weissen Krystallen erstarrt.

Zu Metallen verhält sich das Cyan durchaus in der Art der Haloide. Es kann sich mit ihnen direkt vereinigen zu den Cyanmetallen, welche analog den Chlor- und Brommetallen salzartige Verbindungen darstellen. Mit H bildet das Cyan gleichfalls eine Wasserstoffsäure; zum O zeigt es keine energische Verwandtschaft, kann aber doch auch mit ihm indirect zu Säuren sich verbinden; beim Einleiten von Cyangas in wässeriges Kali erzeugt sich z. B. cyansaures Kali neben Cyankalium; kurz es ist in jeder Hinsicht als ein zusammengesetztes Haloid zu betrachten.

Das Paracyan.

Unter diesem Namen hat man eine Reihe offenbar sehr verschiedener Körper zusammengefasst, von denen vielleicht der eine oder andere mit dem ächten Cyan isomer oder polymer ist, deren ganze Geschichte aber auch nach den neuesten Untersuchungen noch mannigfach unaufgeklärt ist. Man bezeichnete mit der angeführten Benennung braune oder schwarze, C und N, zuweilen wohl auch H enthaltende Materien, die nicht flüchtig sind und auf sehr verschiedene Weise aus verschiedenen Cyanverbindungen entstehen können; Delbrück bewies, dass sie je nach der verschiedenen Entstehungsweise auch sehr abweichende Eigenschaften besitzen.

Reines Paracyan wird nach dem eben genannten Chemiker nur durch Erhitzen von Cyanquecksilber gewonnen, wobei etwa $\frac{1}{11}$ des ganzen Cyangehalts als Paracyan zurückbleibt, das übrige Cyan aber gasförmig entweicht. Beim Erhitzen mancher Verbindungen des Cyans mit anderen schweren Metallen bleibt Paracyanmetall neben Kohlenmetall zurück (Rammelsberg). In letzteren Fällen scheint das Paracyan wie das Cyan in der Rolle eines Salzbildners mit den Metallen verbunden zu seyn und wird dann oft von Salpetersäure nicht im Mindesten angegriffen.

Aehnlich aussehende Materien erzeugen sich bei der freiwilligen Zersetzung einer wässerigen Cyan- oder Cyanwasserstoff-Lösung (die hier allmählig sich ausscheidende, unlösliche schwarze Substanz wurde Azulmsäure genannt, von Azot = N, und Ulminsäure, wegen gewisser Aehnlichkeiten mit den Humuskörpern); dann beim Einleiten von Cyangas in wässeriges Kali (neben CyK und CyO + KO), beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cyankalium, durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Cyankalium mit wenig Schwefelsäure etc. Das in den letztgenannten Fällen erhaltene Paracyan

ist gewöhnlich in Salpetersäure löslich, und seine Lösung wird schon durch Wasser, besonders aber durch Blei- und Silbersalze gefällt.

Schwefel übt keinen Einfluss auf das Paracyan aus, weder wenn er damit zusammengeschmolzen wird, noch wenn man ihn als Gas darüber leitet. Beim Erhitzen in H-Gas verflüchtigt sich manches Paracyan unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die N-haltige Kohle, die beim Verkohlen thierischer Materien zurückbleibt, Paracyan enthält; durch Glühen in H-Gas gibt sie wenigstens ebenfalls Cyanreaktionen. — Durch Glühen in CO^2 oder N-Gas verwandelt sich das reine Paracyan in Cyangas. Trockenes Chlor erzeugt mit Paracyan festes Chlorcyan (siehe S. 506). — Thaulow glaubte beim Glühen des Cyansilbers neben Paracyan noch eine dritte, dem Cyan isomere Materie als Gas erhalten zu haben, das sogenannte Carbazotgas; mehrere Chemiker haben jetzt nachgewiesen, dass sich dieses Gas in Nichts von dem gewöhnlichen Cyangas unterscheidet. Auch die Vermuthungen von Liebig, dass das Paracyansilber ein Gemenge von Mellonsilber (siehe das Mellon) und Kohle sey, fand Delbrück nicht bestätigt. Von weiteren Verbindungen des Paracyans ausser mit gewissen Metallen, ist nichts Sicheres bekannt.

In den Verbindungen des Cyans tritt nach einigen Chemikern dasselbe in dreierlei Verdichtungsverhältnissen auf, die also unter einander nicht isomer, sondern nur polymer sind; es sind dieselben:

Cyan $= C^2 N$
Fulminan $= C^4 N^2$
Prussian $= C^6 N^3$.

Das Cyan verbindet sich nach dieser Ansicht gewöhnlich mit 1 At. eines andern Elements, das Fulminan mit 2 und das Prussian mit 3 At. Wir finden solche verschiedene Verbindungsreihen in den Chlor-, den O- und anderen Verbindungen der Cyankörper, wie nachher im Einzelnen gezeigt werden soll. Die Aufstellung der Radikale Fulminan und Prussian ist aber durchaus hypothetisch.

Unter den Verbindungen des Cyans mit den Metalloiden heben wir die mit H, Cl, O und S als die wichtigsten besonders hervor.

A. Cyan und Wasserstoff.

Blausäure, Cyanwasserstoffsäure (Cy + H).

Synonyme: *Acidum borussicum, zooticum*; auch Formonitril.

Diese einzige Verbindung zwischen Cy und H kommt in den wasserreichen Theilen einiger Drupaceen schon fertig gebildet vor, doch immer nur in sehr kleiner Menge; dagegen erzeugt sie sich in reichlichem Maasse bei der Digestion gewisser Theile dieser Pflanzen, z. B. der zerstossenen Saamen, in Wasser, und stammt in diesem Falle sicher aus dem Amygdalin derselben (siehe S. 423) her. Das im frischen Zustande so giftige Stärkmehl der *Jatropha manihot* soll nach Henry ebenfalls Blausäure enthalten, daher es durch Erhitzen ganz unschädlich wird. Künstlich wird Blausäure sehr häufig erzeugt, und manche der S. 501 aufgezählten Entstehungsweisen des Cyans, z. B. die Punkte 7, 9, 10 und 11 beziehen sich zunächst auf die Blausäure; überdiess bildet sie sich bei der Umsetzung des ameisensauren Ammoniaks, indem sie als dessen Nitril angesehen werden

kann, ferner bei der Zersetzung der wässerigen Lösung des Cyans, der knallsauren Verbindungen etc.

Die Bereitung der Blausäure geschieht immer aus Cyanmetallen. Im reinsten, wasserfreien Zustande erhält man sie durch Hinüberleiten von getrocknetem Schwefelwasserstoffgas über Cyanquecksilber, oder auch durch Destillation der concentrirten wasserhaltigen Blausäure über frisch ausgeglühtes Chlorcalcium. Wegen der ausserordentlichen Giftigkeit der wasserfreien Blausäure und ihrer grossen Flüchtigkeit ist hiebei die grösste Vorsicht anzurathen.

Die wasserhaltige Blausäure gewinnt man auf sehr mannigfache Weise, die nach der Art des angewandten Cyanmetalls und der Säure, die zu dessen Zersetzung genommen wird, variirt. Am gewöhnlichsten bedient man sich des gelben Blutlaugensalzes, das sich als eine Verbindung von 2 At. CyK und 1 At. CyFe betrachten lässt. Das beste Verhältniss zu seiner Zersetzung sind 2 Atome des genannten Salzes auf 6 At. Vitriolöl nebst einer gehörigen Menge Wassers. Es bleibt bei der Destillation dieser Mischung ein Rückstand, der aus schwefelsaurem Kali, Cyaneisen und einer kleinen Menge CyK besteht; das Cyan des grössern Theils des CyK geht als Blausäure mit den Wasserdämpfen über. 100 Theile Blutlaugensalz liefern so 17—18 Theile Blausäure. Eine grössere Menge Schwefelsäure liefert nicht mehr Blausäure, sondern eher durch Zersetzung eines Theils derselben weniger. Bei der Destillation ist besonders gut abzukühlen. — Andere Methoden sind die Destillation von Cyankalium, Cyanquecksilber, Cyanblei mit Salzsäure und Wasser.

Die wasserfreie Blausäure ist wasserhell, dünnflüssig und krystallisirt bei —15⁰. Ihr spec. Gewicht ist 0,69 bei 18⁰; sie siedet bei 27⁰. Lackmuspapier wird von ihr nur sehr schwach und vorübergehend (wie von CO^2) geröthet. Sie riecht nicht unangenehm, aber betäubend und ist das am schnellsten tödtende narkotische Gift. Bei Gegenwart starker Mineralsäuren setzt sie sich häufig in Ameisensäure und Ammoniak um. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. (Zuweilen erzeugt sie durch ihr eigenes schnelles Verdunsten so viel Kälte, dass ihr anderer Theil fest wird.)

Die wasserhaltige Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit von um so geringerem spec. Gewicht, je mehr sie Blausäure enthält; sie riecht stark nach bitteren Mandeln (oder besser, diese riechen nach ihr und dem ähnlich riechenden Bittermandelöl) und röthet Lackmus ebenfalls sehr schwach. Sie gefriert um so leichter, je mehr sie Wasser enthält. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie einen weissen käsigen Niederschlag, CyAg; mit Alkali, dann mit einem Eisenoxyduloxydsalz und zuletzt mit überschüssiger Salzsäure versetzt, liefert sie das später abzuhandelnde Berlinerblau, von dem sie ihren Namen erhalten hat. Die Ausmittlung einer Vergiftung mit Blausäure beruht darauf, dass man z. B. den Mageninhalt mit Wasser destillirt, und das Destillat mit Alkali, Eisenoxyduloxydsalz und zuletzt mit Salzsäure versetzt. — Selbst in verschlossenen Gefässen und bei abgehaltenem Licht zersetzt sie sich nach einiger Zeit in ähnlicher Weise, wie es Seite 502 von einer wässerigen Cyanlösung berichtet wurde; je verdünnter die Säure ist, um so mehr widersteht sie der Umsetzung; Alkalien beschleunigen, Säuren verzögern dieselbe. — Die besten Gegengifte gegen Blausäure sind wohl Ammoniakeinathmungen und Eisenoxyduloxydhydrat. Smith.) Sehr wichtig scheinen dabei auch kalte Begiessungen zu seyn. Auf eine sehr feine Reaktion für CyH, welche auf dessen Umwandlung in Schwefelblausäure beruht, werden wir bei dieser zurückkommen.

Prüfung der officinellen Blausäure: sie muss wasserhell seyn, darf Lackmus nur ganz schwach und vorübergehend röthen (sonst sind andere Säuren beigemischt) und muss bei 100^0 vollständig verdampfen. Ihr Gehalt an wasserfreier Blausäure wird auf zweierlei Weise bestimmt: α) man schüttelt eine bestimmte Portion der wässerigen Säure mit überschüssigem gewogenem Quecksilberoxyd, und wiegt nachher das ungelöst gebliebene Oxyd. 4 Theile gelöstes HgO zeigen 1 Theil wasserfreier CyH-Säure an. Doch wird hiebei etwas zu viel von letzterer gefunden, weil das Cyanquecksilber eine kleine Menge HgO auflöst. — β) Man versetzt die Blausäure mit einem Gemisch von Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, und setzt dann behutsam Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit kaum sauer reagirt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. [1]) 13 Theile Cyansilber entsprechen 2,7 Theilen wasserfreier Blausäure. 100 Th. der Blausäure unserer Apotheken sollen 15 Theile Cy Ag geben, also 3 Theile trockener Blausäure enthalten.

Bei Anwesenheit von Mineralsäuren wird Lackmus stark und bleibend geröthet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure gibt Chlorbaryum einen in Säuren unlöslichen Niederschlag; ist Phosphorsäure anwesend, so löst sich der mit Chlorbaryum entstehende Niederschlag in Salpetersäure wieder auf. Salzsäure erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen ganz ähnlichen Niederschlag wie Blausäure; allein das Chlorsilber wird durch kochende starke Salpetersäure nicht gelöst, während das Cyansilber dadurch unter Zersetzung aufgelöst wird. Man kann die Salzsäure auch dadurch nachweisen, dass man die Blausäure unter Ammoniakzusatz abdampft (auf dem Wasserbad); hiebei verflüchtigt sich das Cyanammonium, während alles Chlorammonium zurückbleibt. — Die Methode, die Blausäure in der Form von Amygdalin mit einer Emulsion von süssen Mandeln innerlich darzureichen, wurde schon Seite 423 erwähnt; auch die ätherischen Oele und destillirten Wasser, die aus verschiedenen Drupaceentheilen bereitet werden, sind nur durch ihren Gehalt an Blausäure wirksam, z. B. die *aqua laurocerasi, aqua amygdalarum amararum*, das rohe Bittermandelöl etc. Manche Liqueure (Persiko), Pomaden etc. werden mit Bittermandelöl versetzt; sie sind nur dann unschädlich, wenn dasselbe vorher von der ganz ähnlich riechenden Blausäure befreit worden ist.

Die wasserfreie Blausäure liefert mit mehreren Metalloxyden interessante Verbindungen:

$$TiCl^2 + CyH \qquad Fe^2Cl^3 + 2\ CyH$$
$$SnCl^2 + CyH \qquad Sb\ Cl^5 + 3\ CyH.$$

Die genannte Titanverbindung ist eine gelbe Masse, welche schon unter 100^0 in klaren, citrongelben Krystallen sublimirt; die Zinnverbindung liefert farblose sehr flüchtige Krystalle, die an feuchter Luft rauchen; die Antimonchlorid-Blausäure: farblose Prismen, welche bei 80^0 sich verflüchtigen, aber auch theilweise zersetzen; endlich die Eisenverbindung gibt rothbraune Krystalle (Klein).

Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt gewöhnlich am besten, indem man zu dem Metallchlorid gasförmige getrocknete CyH leitet; die Verbindung geht mit Heftigkeit vor sich, doch ohne bemerkbare Erwärmung, weil durch die rasch eintretende Abdünstung von CyH und von gebildeter Verbindung eine compensirende Abkühlung erfolgt.

---

[1]) Einfacher ist noch die Methode, dass man das ausgewaschene Cyansilber in einem Porcellantiegel bei Luftzutritt glüht, und aus dem zurückbleibenden metallischen Silber den Cyangehalt berechnet. 12 Theile Silber entsprechen 15 Theilen CyAg und 3 Theilen Blausäure.

B. Cyan und die unorganischen Haloide.

Das Chlor geht mit Cyan drei merkwürdige Verbindungen ein:

1. Das gasförmige Chlorcyan ($C^2N + Cl$) erhält man durch Einwirken von Chlor auf feuchtes Cyanquecksilber im Dunkeln und in der Kälte. $2\,Cl + CyHg = ClHg + ClCy$. Es ist ein farbloses, unerträglich riechendes Gas, sehr giftig, ganz neutral. Bei —18° kann es in langen durchsichtigen Nadeln gewonnen werden. Wasser und noch mehr Weingeist verschlucken grosse Quantitäten davon. Mit Ammoniakgas vereinigt es sich zu weissen Krystallkörnern, die leicht Mellon liefern (siehe später), sich in Wasser lösen, aber nicht die Reaktionen des salzsauren und blausauren Ammoniaks zeigen. Liebig nannte diesen Körper Cyanamid (siehe unten).

2. Flüssiges Chlorcyan: wird aus Chlorcyanwasserstoffsäure und Quecksilberoxyd bereitet. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 16° siedet, bei —7° krystallisirt und in Wasser ziemlich löslich ist. Ihre Lösung trübt Silbersalze nicht: überhaupt scheint Chlorcyan für sich ein neues Radikal darzustellen, wofür auch die Existenz einer Chlorcyanwasserstoffsäure spricht. Das flüssige Chlorcyan hat die Formel $C^4N^2 + Cl^2$ (Wurtz) und wäre nach Graham Chlorofulminan zu nennen.

3. Festes Chlorcyan (Chloroprussin, $3\,Cy + 3\,Cl$) wird aus wasserfreier Blausäure und Chlor dargestellt, wenn man beide im Sonnenlicht auf einander einwirken lässt. Es erzeugt sich dann krystallinisches Chlorcyan neben Salzsäure. Dieses Chlorcyan besitzt einen scharfen, mäuseartigen Geruch und schwachen Geschmack; spec. Gew. 1,3; es schmilzt bei 104° zu einer klaren Flüssigkeit und sublimirt bei 190°. Es ist sehr giftig. Sein Dampf besitzt ein dreimal grösseres spec. Gewicht als das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Chlorcyan. Mit Ammoniak erzeugt das fixe Chlorcyan das sogenannte Chlorcyanamid, (ein weisses, schwer lösliches Pulver) neben Salmiak. Liebig und Bineau.

Nach Cloez's neuerer Angabe ist das Chlorcyanamid ein Gemenge von Melamin oder ($3\,Cy + 3\,NH^2$) mit Salmiak.

Die Chlorcyanwasserstoffsäure wurde von Wurtz dargestellt, indem er Chlor in wässerige Blausäure leitete, die Flüssigkeit durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure und Blausäure befreite und dann über Chlorcalcium destillirte. Sie ist eine farblose, ätzende Flüssigkeit, welche die Augen und Schleimhäute heftig angreift, bei 20° siedet, mit violetter Flamme brennt und in Wasser nicht ganz unlöslich ist; die Lösung wird durch Silbersalze weiss gefällt. — Wahrscheinlich besteht die Chlorcyanwasserstoffsäure aus $Cy^2Cl^2 + CyH$, und wäre demnach als eine Verbindung des flüssigen Chlorcyans mit Blausäure zu betrachten. Durch Chlor entsteht daraus festes Chlorcyan (Cy^3Cl^3) und Salzsäure.

Cyanamid. Wird gasförmiges Chlorcyan mit Ammoniakgas zusammengebracht, so erhält man eine krystallinische Substanz, welche von ihrem Entdecker Bineau *Chlorocyanate d'Ammoniaque* genannt und durch die Formel $CyCl + 2\,NH^3$ bezeichnet wurde. Cloez zeigte aber in neuester Zeit, dass dieselbe ein Gemenge von Salmiak und Cyanamid darstellt; die Bildung desselben erklärt sich leicht: $CyCl + 2\,NH^3 = ClNH^4 + CyNH^2$. Man erhält dieses Amid

leicht, indem man durch eine Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether trockenes Chlorcyangas leitet; man trennt den sich ausscheidenden Salmiak durch Filtriren und destillirt den Aether ab.

Das Cyanamid ist weiss, krystallisirbar und schmilzt bei 40°. Nach dem Schmelzen geht es zuweilen beim Erstarren in das später zu betrachtende Melamin über. Das Cyanamid ist an der Luft unveränderlich, in Wasser löslich, beim Abdampfen aber bleibt ein unlöslicher Rückstand (wahrscheinlich Melamin). Alkohol und Aether lösen es ohne Zersetzung, und mit Säuren liefert es krystallisirbare Verbindungen.

Die Basen von Wurtz (s. pag. 377) verhalten sich zum Chlorcyan ebenso wie Ammoniak; man erhält beim Zusammenbringen derselben mit ClCy die salzsauren Salze jener Basen und das entsprechende Cyanamid. So sind bis jetzt folgende Verbindungen aus Chlorcyan gewonnen worden:

1. mit Ammoniak . . Cyanamid neben Salmiak
$Cy + NH^2$

2. mit Methylamin . . Cyanomethylamin und salzsaures Methylamin
$Cy + NH$
C^2H^3

3. mit Aethylamin . . Cyanäthylamid und salzsaures Aethylamin
$Cy + NH$
C^4H^5

4. mit Amylamin . . Cyanamylamid und salzsaures Amylamin
$Cy + NH^2$
$C^{10}H^{11}$.

Hofmann hat beobachtet, dass Chlorcyan mit manchen Alkaloiden neue Basen, wie mit Anilin das Melanilin (Seite 384) erzeugt. Man kann nun das Melanilin betrachten als Anilin $C^{12}H^7N$ + Cyananilid $Cy + NH$
$C^{12}H^5$ (Cyanphenylamid). Cloez und Cannizzaro.

Jodcyan ($Cy + I$), durch Erwärmen von CyHg mit Jod bereitet, krystallisirt in langen weissen Nadeln, riecht durchdringend nach Jod und Cyan und ist schwerer als Vitriolöl; es schmeckt sehr beissend und wirkt als ein heftiges Gift (Serullas). Mit NH^3 und ebenso mit den Wurtz'schen Basen liefert es ganz analoge Zersetzungen wie das Chlorcyan, nämlich das entsprechende jodwasserstoffsaure Salz und Cyanamid (Cloez).

Bromcyan krystallisirt in farblosen Nadeln oder in Würfeln, ist ausserordentlich giftig und riecht höchst stechend, nach Brom und Cyan. Auch es bildet mit Ammoniak zwei Verbindungen: $CyBr + 6\,NH^3$ ist flüssig; $CyBr + 2\,NH^3$ ist fest.

C. Cyan und Sauerstoff.

Die Cyansäure	besteht aus	$Cy + O$	$(+ 1\,HO)$
Die Knallsäure	„ „	$2\,Cy + 2\,O$?	$(+ 2\,HO)$
Die Cyanursäure	„ „	$3\,Cy + 3\,O$?	$(+ 3\,HO)$

Also wieder vielleicht analoge Verhältnisse, wie beim Chlorcyan.

1. Die Cyansäure $CyO + HO$.

Sie erzeugt sich beim Einleiten von Cyangas in wässeriges Kali, beim Erhitzen von trockenem Blutlaugensalz mit Braunstein (Wöhler), beim Zusammenbringen von Cyan mit Bleisuperoxyd (Döbereiner) und noch auf manche andere Weise. Sie lässt sich als das Laurent'sche Imid des sauren kohlensauren Ammoniumoxyds ansehen: $(CO^2NH^4O + CO^2HO) - 4$ At. $HO = C^2NO + HO$. Man erhält sie als Hydrat durch Zersetzen des cyansauren Silberoxyds mittelst salzsauren Gases, oder durch Destillation der entwässerten Cyanursäure (siehe diese) Das Hydrat stellt eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit dar, welche Lackmus stark röthet, höchst stechend riecht und ätzend wirkt (Liebig und Wöhler). Sie verwandelt sich ganz von selbst und oft unter Explosion in die sogenannte unlösliche Cyanursäure (Cyamelid). Mit Wasser verdünnt zerfällt sie bald in 2 At. Kohlensäure und 1 At. Ammoniak, wobei zuweilen noch Cyamelid und Harnstoff als Nebenprodukte auftreten.

Die cyansauren Salze sind theils in Wasser löslich, theils unlöslich. Die cyansauren Alkalien werden durch Erhitzen nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wo aus ihnen kohlensaure Alkalien, Ammoniak und Paracyan entstehen. Durch starke Schwefelsäure zerfallen die cyansauren Salze in CO^2, Ammoniak und schwefelsaures Salz. Die Lösungen der cyansauren Alkalien geben mit Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen weisse, mit Kupfersalzen grünbraune und mit Goldchlorid braungelbe Niederschläge.

Das cyansaure Kali wird nach Liebig's Vorschrift folgender Maassen bereitet: Man schmilzt gelbes Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali zusammen und erhält so ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali; in dieses trägt man während des Schmelzens gepulvertes Bleioxyd ein, worauf sich ein Bleiregulus auf dem Boden des Tiegels ansammelt. Die erkaltete Salzmasse wird sodann mit Weingeist erschöpfend ausgekocht, aus dessen Lösung das cyansaure Kali anschiesst. — Noch existiren sehr viele andere Methoden zu seiner Gewinnung. — Es krystallisirt in Schüppchen, die dem chlorsauren Kali ähnlich sind, ist geruchlos, luftbeständig, und löst sich leicht in kochendem Weingeist und in Wasser. Seine wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft, indem sich Kohlensäure und Ammoniak erzeugen.

Cyansaures Ammoniumoxyd. Das krystallinische Salz löst sich leicht in Wasser, entwickelt mit Säuren Cyansäure und Kohlensäure (durch Zerfallen der CyO), und mit fixem Alkali Ammoniak; Oxalsäure fällt aus seiner Lösung keinen Harnstoff. Aber beim Erwärmen seiner Lösung metamorphosirt es sich in Harnstoff, der durchaus dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie das cyansaure Ammoniak, aber weder CyO noch NH^3 mehr enthält; der Harnstoff wurde daher auch anomales cyansaures Ammoniak genannt. Diese Harnstofferzeugung ist von grossem Interesse, indem sie ein ausgezeichnetes Beispiel von der künstlichen Nachbildung eines Produktes des thierischen Lebensprocesses darbietet (und zwar aus rein unorganischem Materiale, da das Cyan ohne alle Mitwirkung organischer Stoffe entstehen kann; siehe Seite 501, Nr. 2). Die genaue Beschreibung des Harnstoffs wurde schon Seite 416, die des ihm sehr analogen Anilinharnstoffs Seite 385 gegeben.

Zusammengesezte Harnstoffe.

Wurtz hat eine Reihe sehr merkwürdiger, krystallinischer und dem gewöhnlichen Harnstoff oder metamorphosirten cyansauren Ammoniumoxyd analoger Körper beschrieben, welche er als complicirte Harnstoffe *(des urées composés)* betrachtet. Sie lassen sich nämlich alle als gewöhnlicher Harnstoff ansehen, in welchem H zu einem oder mehreren Aequivalenten ersetzt ist durch Kohlenwasserstoffe, welche eine dem H analoge Natur besitzen, also z. B. durch Alkoholradikale. Das Ammoniak, welches man sich im Harnstoff noch enthalten denken kann, hat demnach die Fähigkeit beibehalten, H-Atome gegen gewisse Kohlenwasserstoffe auszuwechseln, in ähnlicher Weise wie wir es S. 378 bei der Entstehung der Alkoholbasen etc. gesehen haben. Während bei der Substitution von Kohlenwasserstoffen in die Basis Ammoniak der alkalische Charakter erhalten bleibt, so ist bei der Substitution von H in dem Harnstoff durch Kohlenwasserstoffe der neutrale, so sehr eigenthümliche Charakter des letzteren fortwährend ausgeprägt. Wir geben nun zunächst eine Uebersicht der bis jetzt dargestellten Harnstoffcomplikationen, deren Zahl sich ohne Zweifel noch sehr vergrössern lassen wird, und werden hernach noch einiges Nähere über dieselben beifügen.

Typus: Harnstoff $C^2H^4N^2O^2$.

1. Abtheilung: Harnstoffe, in welchen nur Ein Atom H durch Kohlenwasserstoff ersetzt ist (oder Harnstoffe, welche mit nur einem Atom eines H-ärmeren Kohlenwasserstoffs gepaart sind):

Methylharnstoff oder Methylênharnstoff	$C^2H^3N^2O^2$ (C^2H^3) oder $C^2NO + NH^4O + C^2H^2$
Aethylharnstoff oder Aetherinharnstoff	$C^2H^3N^2O^2$ (C^4H^5) oder $C^2NO + NH^4O + C^4H^4$
Amylharnstoff oder Amylênharnstoff	$C^2H^3N^2O^2$ $(C^{10}H^{11})$ oder $C^2NO + NH^4O + C^{10}H^{10}$.

2. Abtheilung: Harnstoffe, in welchen zwei Atome H gegen Kohlenwasserstoffe ausgewechselt sind oder welche mit 2 Atomen eines H-ärmeren Kohlenwasserstoffs gepaart sind (wir geben hier beide Ausdrucksweisen nur in Einem Beispiel):

Bimethylharnstoff oder Bimethylenharnstoff	$C^2H^2N^2O^2$ $2(C^2H^3)$ oder $C^2NO + NH^4O + 2(C^2H^2)$.

Biäthylharnstoff: $C^2H^2N^2O^2$ $2(C^4H^5)$

Methyläthylharnstoff: $C^2H^2N^2O^2$ $\binom{C^2H^3}{C^4H^5}$

Aethylamylharnstoff $C^2H^2N^2O^2$
C^4H^5
$C^{10}H^{11}$

Phenyläthylharnstoff $C^2H^2N^2O^2$
$C^{12}H^5$
C^4H^5

Conyläthylharnstoff $C^2H^2N^2O^2$
$C^{16}H^{13}$
C^4H^5.

3. Abtheilung: Harnstoffe, in welchen drei Atome Wasserstoff substituirt sind durch 3 Atome desselben oder verschiedener Kohlenwasserstoffe (sie entsprechen den Nitrilbasen, wie Abth. 1 den Amidbasen). Wurtz scheint einige hierher gehörige Körper dargestellt zu haben, und Hofmann gelang es nach den neuesten Mittheilungen mehrere derselben direct z. B. durch Zusammenbringen von Cyansäure mit Tryäthylamin zu erzeugen; doch fehlt hierüber bis jetzt jede nähere Nachricht.

Darstellung der gepaarten oder componirten Harnstoffe: Man erhält die Harnstoffe aus den 3 Abtheilungen, indem man die entsprechenden substituirten Ammoniakbasen mit Cyansäure zusammenbringt und die Lösungen abdampft (so gibt z. B. schwefelsaures Methylamin mit cyansaurem Kali abgedampft, beim Ausziehen mit Alkohol an diesen den Methylharnstoff ab, gerade wie aus schwefelsaurem Ammoniumoxyd und cyansaurem Kali bei derselben Procedur der gewöhnliche Harnstoff entsteht). Die Amidbasen geben so die 1., die Imidbasen die 2., die Nitrilbasen (vgl. S. 378) die 3. Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe. Weit einfacher aber (in der Ausführung) als die angegebene Methode, ist diejenige, wonach man die cyansauren Aether mit Ammoniak (oder selbst auch mit substituirten Ammoniakbasen) zusammenbringt.

Die zusammengesetzten Harnstoffe haben alle folgende gemeinschaftliche Charaktere: sie sind neutral auf Pflanzenpapier, geben mit Salpetersäure Verbindungen, und zersetzen sich unter Einfluss von Kali in CO^2 und in gepaarte Ammoniakbasen. Ihre allgemeine Formel ist $C^mH^nN^2O^2$.

Wir wollen nur einzelne dieser Harnstoffe etwas genauer beschreiben:

Der Methylharnstoff krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, zerfliesst an der Luft; seine conc. wässerige Lösung gibt mit Salpetersäure einen ganz ähnlichen Niederschlag, wie der gewöhnliche Harnstoff; die Formel dieses schwerlöslichen Salzes ist: $C^4H^6N^2O^2 + NO^5 + HO$.

Bimethylharnstoff: krystallisirt ebenfalls leicht, schmilzt bei 97°, erhält sich an der Luft unverändert, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. In seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie in der Zusammensetzung erweist er sich als identisch mit dem Körper, welcher aus cyansaurem Methyläther durch Wasser entsteht. Seine Formel ist $C^6H^8N^2O^2$. Dagegen ist er mit dem Aethylharnstoff nicht identisch, sondern metamer:

$C^2H^2N^2O^2$	$C^2H^3N^2O^2$
$2(C^2H^3)$	C^4H^5
Bimethylharnstoff	Aethylharnstoff.

Durch Kalihydrat spaltet sich der Bimethylharnstoff in nachstehender Weise:

$$C^6H^8N^2O^2 + 2\,KO + 2\,HO = 2\,(\ddot{C}\dot{K}) + \underbrace{2\,(C^2H^5N)}_{\text{2 Methylamin.}}$$

Die zweierlei Bildungsweisen des Bimethylharnstoffs werden durch folgende 2 Gleichungen versinnlicht:

a) $$\underbrace{2\,(C^2NO + C^2H^3O)}_{\text{2 Cyansaurer Methyläther}} + 2\,HO = 2\,CO^2 + \underbrace{C^6H^8N^2O^2}_{\text{Bimethylharnstoff.}}$$

b) $$\underbrace{C^2NO + C^2H^3O}_{\text{Cy O Me O}} + \underbrace{C^2H^5N}_{\text{Methylamin}} = \underbrace{C^6H^8N^2O^2}_{\text{Bimethylharnstoff.}}$$

Wie wir eben an einem Beispiele gezeigt haben, so entstehen allgemein aus den cyansauren Aethern durch Aufnahme von 2 At. HO und unter Ausgabe von 2 At. CO^2 ebenfalls krystallinische Körper, welche mit einer Reihe der den Imidbasen entsprechenden zusammengesetzten Harnstoffe identisch sind, (so mit Bimethylharnstoff in dem gewählten Beispiel), mit einer anderen (den höheren Basen entsprechenden) nur procentisch gleich zusammengesetzt (metamer so im gegebenen Falle mit Aethylharnstoff) seyn können. Die so aus den cyansauren Aethern durch Wasser enthaltenen Produkte können auch als Paarungen der Cyansäure-Aether mit den entsprechenden zusammengesetzten Ammoniaken angesehen werden: z. B.

$$CyOMeO + 2\,HO = 2\,CO^2 + \overbrace{CyOMeO + Me\,amid}^{}$$

$$(C^2NO + C^2H^3O) + C^2H^5N.$$

$$CyOAeO + 2\,HO = 2\,CO^2 + CyOAeO + Ae\,amid.$$

Der Aethylharnstoff ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und setzt sich in voluminösen gestreiften Säulen aus seiner alkoholischen Lösung ab; er zersetzt sich bei 200° in Ammoniak und verschiedene feste Produkte. Durch Salpetersäure wird seine Lösung nicht gefällt, aber beim Abdampfen damit gibt er eine krystallinische Verbindung.

Der Biäthylharnstoff wird erhalten, wenn cyansaures Aethyloxyd mit Wasser zersetzt wird, oder durch Einwirken von CyOAeO auf Aethylamin; wird cyansaures Aethyloxyd mit Methylamin behandelt, so erzeugt sich der Aethylmethylharnstoff. — Auch das Coniin, Nicotin, und vielleicht alle analogen ternären Basen geben mit Cyansäure oder deren Aethern zusammengesetzte Harnstoffe. Wurtz.

Allophansäure ($C^4H^3N^2O^5) + HO$).

Wird Cyansäuredampf in Aethylalkohol eingeleitet, so schiessen nach dem Erkalten der Flüssigkeit Krystalle an, die früher für Cyansäureäther gehalten wurden, jetzt aber als der Aether einer eigenthümlichen Säure, der Allophansäure [1]) erkannt worden sind (Liebig und Wöhler). Dieser Aether krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Säulen, die keinen Geruch und Geschmack besitzen, in kaltem Wasser fast unlöslich sind, aber von kochendem Wasser in Menge gelöst werden; sein Dampf brennt mit violetter Flamme. Durch die trockene Destillation zerfällt er in Alkohol und Cyanursäure. Durch wässeriges Kali theilt er sich in Alkohol und das Kalisalz einer neuen Säure, eben der Allophansäure. Berzelius nennt diese, im unverbundenen Zustande noch

---

1) Der Name Allophansäure kommt von ἄλλος, ein anderer, und φαίνω, ich scheine, her, weil die Säure so lange mit der Cyansäure verwechselt worden war.

nicht bekannte Säure, Urencarbaminsäure, indem er darin, wie im Harnstoff, das hypothetische Urenoxyd und eine Amidsäure der Kohlensäure voraussetzt.

Die Allophansäure enthält die Elemente von 2 At. Cyansäure und 3 At. Wasser; der Allophanäther lässt sich daher als zweifach cyansaures Aethyloxyd + 3 At. HO ansehen, wonach er aber eine ganz anomale Constitution besässe, während er als allophansaurer Aether ein normales, neutrales Aethersalz darstellt. Der allophansaure Aether erzeugt sich, indem 2 At. Cyansäurehydrat sich das Wasseratom assimiliren, welches von 1 At. Alkohol austritt, wenn er zu Aethyloxyd wird. Von der Aetherart lässt sich die Allophansäure auf andere Basen übertragen, z. B. auf Kali, Natron, Baryt, welche Salze alle krystallisirbar sind; ihr Barytsalz ($C^4H^3N^2O^5 + BaO$) setzt sich beim Auflösen des Allophanäthers in Barytwasser in warzenförmigen Krystallen ab, während in der Flüssigkeit Alkohol auftritt. Das Barytsalz reagirt alkalisch und lässt beim Sieden seiner wässerigen Lösung allen Baryt als kohlensaures Salz niederfallen; zugleich entwickelt sich CO^2 und in der Flüssigkeit findet sich nichts als Harnstoff. Sobald man überhaupt die Säure von ihrer Basis bei Gegenwart von Wasser abzuscheiden versucht, so zerfällt sie unter Aufnahme von 1 At. Wasser in Kohlensäure und Harnstoff.

Die ächten cyansauren Aether werden wir später, bei dem Abschnitte: Cyan und die Alkoholradikale, beschreiben.

Trigensäure $C^8H^6N^3O^3 + HO$.

Wenn man Cyansäuregas in wasserfreies Acetaldehyd einströmen lässt, so entsteht starkes Aufschäumen (bei grösseren Massen oft eine Art von Explosion) und zuletzt erscheint bei gehöriger Abkühlung ein Krystallgemenge, welches neben Cyamelid und Aldehydammoniak eine neue Säure, die Trigensäure enthält. Man löst die Krystalle in mässig starker Salzsäure, hält sie so lange im Sieden als noch Aldehyddampf weggeht und filtrirt heiss. Beim Erkalten krystallisirt die Trigensäure in sternförmig vereinigten, farblosen Säulchen heraus. Sie schmeckt schwach sauer, ist in Wasser schwerlöslich, und liefert beim Erhitzen merkwürdigerweise Chinolin (siehe Seite 388), also ein flüchtiges Alkaloid. Die Trigensäure kann betrachtet werden als eine Verbindung:

$$\begin{array}{lll} \text{von 2 Aeq. Cyansäure} & = & C^4N^2O^2 \\ \text{1 „ Aldehyd} & = & C^4\ OH^3 + HO. \\ \text{1 „ Ammoniak} & = & N\ H^3 \\ \hline & & C^8N^3O^3H^6 + HO. \end{array}$$

Das basische Wasseratom mit eingerechnet, enthält sie die Elemente v. 1 Aeq. Harnstoff und 1 At. cyansaurem Aldehyd (Liebig und Wöhler). Das trigensaure Silberoxyd bildet farblose mikroskopische Krystalle.

Die Anilocyansäure (Carbanil).

Wir haben Seite 384 einer sehr complicirten aus dem Anilin abgeleiteten Base, des Dicyanomelanins, kurze Erwähnung gethan. Diese Base zerfällt unter dem Einfluss von Säuren und Wasser in Ammoniaksalz und einen gelben krystallinischen Körper, welchen Hofmann Melanoximid genannt hat, indem er ihn als doppeltkleesaures Melanin — 4 At. HO betrachtet. Diese Substanz ist in

Wasser und Alkohol etwas schwer löslich, erscheint häufiger amorph als krystallinisch, und verhält sich als ganz schwache Säure. Durch Kochen mit Salzsäure lässt sich daraus Oxalsäure und Melanin regeneriren.

Bei der trockenen Destillation dieses Melanoximids entwickelt sich eine Menge von CO^2gas und es destillirt ein helles Fluidum von höchst durchdringendem Geruch über, welches gleichzeitig nach Cyan, Blausäure und Anilin riecht; zuletzt bei steigender Hitze wird auch ein krystallinisches Sublimat bemerklich. Durch Abkühlen lassen sich aus dem flüssigen Destillat die gelösten Theile dieses festen Körpers ausscheiden; diese krystallinische Substanz ist das Seite 385 erwähnte Carbanilid, die Flüssigkeit aber eine neue, der Cyansäure höchst analoge Säure, Anilocyansäure. Durch Rectification kann sie farblos erhalten werden.

Die Anilocyansäure ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, ganz von dem oben angegebenen starken Geruch und siedet bei 178⁰. Sie besteht aus $C^{14}H^5NO^2$, steht also in derselben Beziehung zu Anilin, wie die Cyansäure zu Ammoniak; Anilocyansäure weniger $C^{12}H^4$ (wodurch sich Anilin von Ammoniak unterscheidet) ist gleich Cyansäure

$$C^{14}H^5NO^2 - C^{12}H^4 = C^2NO + HO.$$

Wirklich zeigt nun auch diese Anilocyansäure fast alle Reactionen der Cyansäure in schönster Analogie, worüber wir nur das Wichtigste anführen wollen: durch Basen und Säuren wird die $\overline{Cy}$ in CO^2 und Ammoniak verwandelt, indem 2 At. HO assimilirt werden; gerade ebenso liefert die Anilo-$\overline{Cy}$ unter denselben Einflüssen CO^2 und Anilin.

$$(C^2NO + HO) + 2\ aq. = NH^3 + 2\ CO^2$$

$$\underbrace{(C^2NO + C^{12}H^4 + HO)}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\ aq. = C^{12}H^7N + 2\ CO^2.$$

2 At. $\overline{Cy}$ liefern mit 2 HO: Bicarbamid oder Harnstoff; 2 At. Anilo-$\overline{Cy}$ mit 2 HO: 2 At. Carbanilid:

$$2\ \underbrace{(C^2NO + HO)}_{\text{Cyansäure}} + 2\ aq. = 2\ CO^2 + \underbrace{C^2H^4N^2O^2}_{\text{2 At. Carbamid.}}$$

$$2\ \underbrace{(C^{14}H^5NO^2)}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\ aq. = 2\ CO^2 + \underbrace{C^{26}H^{12}N^2O^2}_{\text{2 At. Carbanilid.}}$$

Ebenso symmetrisch sind die Veränderungen, welche die beiden Analogen bei der Behandlung mit Ammoniak und Anilin liefern: $\overline{Cy}$ mit Anilin liefert Carbamid-Carbanilid; Anilo-$\overline{Cy}$ liefert 2 At. Carbanilid. — $\overline{Cy}$ gibt mit Ammoniak Harnstoff, Anilo-$\overline{Cy}$ mit Ammoniak: Carbamid-Carbanilid.

2. Knallsäure $(C^4N^2 + O^2) + 2\ HO$ Liebig.

Diese Säure, von einigen auch Paracyansäure oder Fulminansäure genannt, hat ihren gebräuchlichsten Namen von der Eigenschaft ihrer Salze erhalten, die oft auf höchst unbedeutende Veranlassungen hin mit heftigem Knall und grosser Gewalt explodiren. Liebig zeigte zuerst, dass die von Howard entdeckten Präparate Knallsilber und Knallquecksilber die Salze einer eigenthümlichen, der Cyansäure gleich zusammengesetzten Säure seyen. Berzelius und Fritzsche nahmen später an, dass die knallsauren Salze ein Stickstoff-

metall enthalten, verbunden mit dem Salze oder Hydrate einer hypothetischen aus C^4NO^3 bestehenden Säure; so wären z. B. nach ihnen die zwei Arten von Knallsilber anzusehen, als:

$AgN + C^4NO^3AgO$ (neutrales Knallsilber).

$AgN + C^4NO^3HO$ (saures Knallsilber).

Fritzsche glaubt diese Ansicht durch die Nachweisung einer Osman-Osmiumsäure in der unorganischen Chemie unterstützen zu können, welche er als eine Verbindung von Stickstoffosmium mit OsO^4 betrachtet und deren Salze ebenfalls leicht verpuffen. Es soll nach dieser Ansicht die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindungen von dem Vorhandenseyn des Stickstoffmetalls in ihnen herrühren, da der N eine so ganz geringe Affinität zu den Metallen besitze.

Nach Laurent und Gerhardt endlich enthalten die knallsauren Salze eine durch NO^4 substituirte Verbindung, da sie nur unter Mithülfe von Salpetersäure erzeugt werden, und auch sonst die Nitroverbindungen meist leicht explodiren (z. B. Schiessbaumwolle). — Es ist im jetzigen Augenblick schwer zwischen diesen verschiedenen Ansichten eine sichere Entscheidung zu treffen.

Die Bereitung der knallsauren Salze lässt sich z. B. an der Darstellung des Knallsilbers erläutern. Zu letzterer wird 1 Theil Silber in 12 Theilen reiner Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. aufgelöst; hierauf die Lösung mit 27 Theilen Weingeist von 0,85 spec. Gew. vermischt, auf dem Sandbad zum Kochen gebracht und sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, dieselbe weggenommen und durch kleine Portionen von Weingeist abgekühlt. Man setzt dabei nach und nach etwa dieselbe Menge von Weingeist zu, welche man im Anfange genommen hatte; sobald die Flüssigkeit ganz ruhig geworden, wird der in ihr entstandene Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit der allergrössten Vorsicht aufbewahrt.

Die Knallsäure ist nicht im isolirten Zustande, sondern immer nur in Verbindung mit 1 At. Metalloxyd und 1 At. HO oder aber mit 2 At. des gleichen Metalloxyds oder verschiedener Basen bekannt. Durch Sauerstoffsäuren zerfallen die knallsauren Salze in Blausäure, Ammoniak und O-saures Salz. Der Hauptcharakter dieser Salze liegt gerade in deren aussergewöhnlicher Neigung, sich mit heftigem Knall so leicht zu zersetzen. Man hat verschiedene Erklärungen von dieser ihrer Zersetzbarkeit versucht, wovon einige oben angeführt wurden; alle sind bis jetzt unzureichend, und man weiss eigentlich nicht mehr darüber, als über die Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds, Chlorstickstoffs etc., deren Ursachen noch ganz unbekannt sind.

Das Knallquecksilber (knallsaures Quecksilberoxyd, Howard's Quecksilbersalz) ist das technisch-wichtigste Präparat unter den knallsauren Salzen und wird ganz ebenso aus Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol bereitet, wie es oben von dem Knallsilber angegeben wurde. Es krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die sich fettig anfühlen, geruchlos sind und süsslich adstringirend schmecken. Nach Liebig enthält es Oxydul, wogegen aber die Analyse zu sprechen scheint. Es verpufft durch Erhitzen bis 186⁰ oder durch den Schlag äusserst heftig, wobei N,CO^2, Quecksilber und Wasserdampf entstehen. Auch durch den elektrischen Funken, sowie durch die blosse Berührung mit Vitriolöl oder sehr starker Salpetersäure explodirt es. Howard versuchte dasselbe statt des Schiesspulvers anzuwenden, allein es verpufft so plötzlich, dass es den Lauf zersprengt, ehe die Kugel in Bewegung geräth. Dagegen wird es ganz allge-

mein zum Füllen der Zündhütchen für die Percussionsgewehre angewandt. Zwei Pfund Quecksilber liefern etwa 2½ Pfund Knallsilber (Ure), welche hinreichen 40,000 Zündhütchen zu füllen. Bei der Bereitung des Knallquecksilbers, wie bei der Füllung der Zündhütchen, ist die grösste Vorsicht unerlässlich, und man hat wegen häufiger Unglücksfälle vielfach versucht, jenes Präparat durch andere explosive Materien, z. B. durch eine Mischung von chlorsaurem Kali mit Schwefel und Kohle, oder chlorsaurem Kali und Schiessbaumwolle, oder durch den Nitromannit zu ersetzen. Der Werth dieser Ersatzmittel ist noch nicht sicher festgestellt.

Um die Zündhütchensmasse anzufertigen, wird das Knallquecksilber gut gewaschen und noch im feuchten Zustande mit einem hölzernen Pistill auf einer Marmorplatte gepulvert; wenn es etwa noch 20% Wasser enthält, wird es mit Salpeter, Schwefel und einer Lösung von Benzoëharz in Alkohol zerrieben, die noch feuchte Masse gekörnt und durch ein Haarsieb gesiebt. Nach diesem wird sie durch sehr sinnreiche Vorrichtungen in die Kupferkäpselchen eingefüllt, darein gepresst und häufig noch mit einem dünnen Käppchen von Kupferblech bedeckt, um das Nasswerden der Zündmasse zu verhüten. Die Beimischung von Salpeter und Schwefel hat den Zweck, die Detonation zu schwächen und langsamer zu machen, zugleich auch mehr Flamme zu geben, und endlich das Mischen und Zerreiben weniger gefährlich zu machen. Jedes Zündhütchen enthält etwa 16—40 Milligramm Knallquecksilber. Die Flintenschlösser werden von dem letzteren weniger angegriffen als von den chlorsaures Kali enthaltenden Mischungen.

Die Zusammensetzung des Knallquecksilbers lässt sich nach den drei hauptsächlichen Theorieen über die knallsauren Salze durch folgende Formeln ausdrücken:

α) $Cy^2O^2 + 2\ HgO$ (nach Liebig's Ansicht von der Knallsäure).

β) $C^4N(NO^4) + 2\ Hg$ (Laurent und Gerardt).

γ) $C^4NO^3HgO + HgN$ (Berzelius und Fritzsche).

Wird das Knallquecksilber mit fein zertheiltem Zink, Silber oder Kupfer und mit Wasser gekocht, so wird Knallzink, Knallsilber oder Knallkupfer gebildet und metallisches Quecksilber abgeschieden. Das Knallzink ($Cy^2O^2 + 2\ ZnO$) stellt gelbliche rhombische Tafeln dar, welche geschmacklos sind und bei 195° sehr heftig verpuffen. Es scheint eine H-Verbindung von Knallzink zu bestehen (die sich aber auch als saures knallsaures Zinkoxyd betrachten lässt, in welcher HO gegen 1 At. einer andern Basis ausgetauscht werden kann), also:

$C^4N^2ZnO^4 + H$	$C^4N^2O^2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{ZnO}{HO}$
entweder: Knallzinkwasserstoffsäure	oder saures knallsaures Zinkoxyd
$C^4N^2ZnO^4 + M$	$C^4N^2O^2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{MO}{ZnO}$
deren Salze	knallsaures Doppelsalz.

Das Knallkupfer liefert grüne Krystalle.

Das Knallsilber tritt wie das Knallzink in zweierlei Formen auf: α) als neutrales Salz, Howard's oder Brugnatelli's Knallsilber, $Cy^2O^2 + 2\ AgO$. β) Als saures Salz oder Knallsilberwasserstoff, worin die Knallsäure mit 1 At. AgO und 1 At. HO vereinigt ist, und dieses Wasseratom durch eine Reihe anderer Basen ersetzt werden kann.

Das gewöhnliche Knallsilber (das neutrale Salz) krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche bitterlich metallisch schmecken und oft schon bei der gelindesten Reibung fürchterlich explodiren, weit heftiger als das Knallquecksilber.

$^1/_4$ Gran auf glühende Kohlen geworfen detonirt mit so heftigem Knall wie ein Pistolenschuss. An der Luft und im Licht verändert es sich leicht, indem es sich röthlich und später schwarz färbt. Es ist sehr giftig und bewirkt schon in ganz kleinen Gaben den Tod unter heftigen Krämpfen. Die daraus bereiteten Knallfidibus, Knallerbsen und Knallbonbons sind immerhin gefährliche Spielzeuge.

Das Knallsilber wird durch Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber, Schwefelblausäure und Wasser zersetzt. Gladstone hat gefunden, dass das knallsaure Kupferoxyd-Ammoniak unter dem Einfluss von Schwefelwasserstoff, Harnstoff und Schwefelblausäure liefert.

3. Cyanursäure, $(Cy^3 + O^3) + 3\,HO$ nach Liebig
$C^6N^3HO^4 + 2\,HO$ nach Wöhler.

Synonyme: Brenzharnsäure, Cyanurensäure, Prussinsäure.

Diese Säure entsteht bei sehr vielerlei Umsetzungsprozessen, so bei der trockenen Destillation der Harnsäure (Scheele), beim Kochen von festem Chlorcyan mit Wasser (Serullas), beim Hinüberleiten eines trockenen Chlorstroms über geschmolzenen Harnstoff (Wurtz), beim Erhitzen von Harnstoff (Wöhler), bei der Zersetzung gewisser Materien aus der Mellonreihe etc.

Die beste Methode ist wohl die Zersetzung des schmelzenden Harnstoffs mit Chlor; es entsteht hiebei Cyanursäure, Salmiak, Salzsäure und N; zur Reinigung der ersteren Säure braucht man dann bloss das Gemenge mit kaltem Wasser auszuwaschen. Die Theorie dieser Methode ist folgende:

3 Harnstoff + 3 Chlor = 2 At. Salmiak + Cyanursäure + ClH + N

$$3\,(C^2H^4N^2O^2) + 3\,Cl = 2\,(ClNH^4) + C^6N^3H^3O^6 + ClH + N.$$

Trockenes Salzsäuregas bewirkt nach de Vry dieselbe Zersetzung.

Liebig betrachtet die Cyanursäure geradezu als eine Verbindung von 3 CyO mit 3 HO, worin die 3 Wasseratome basischer Natur seyen, also durch Basen vertreten werden können. Dagegen hat Wöhler neuester Zeit die Ansicht aufgestellt, dass die Cyanursäure nur eine zweibasische Säure darstelle, also nur 2 At. basischen Wassers enthalte und 2 At. Basis sättige, und dass das dritte Wasseratom wesentlich zu ihrer Constitution gehöre. Wöhler's Formel für sie ist daher $C^6HN^3O^4 + 2\,HO$, und für ihre neutralen Salze: $C^6N^3HO^4 + 2\,MO$. Sie wäre hienach im wasserfreien Zustande betrachtet eine gepaarte Verbindung von 2 At. Cyansäure mit 1 At. Urênoxyd, d. h. mit demjenigen Körper, den Berzelius im Harnstoff (als Paarling für Ammoniak) voraussetzt:

$$\underset{\text{2 Cyansäure + Urenoxyd}}{2\,CyO + C^2HNO^2} = \underset{\text{wasserfreie Cyanursäure.}}{C^6N^3HO^4}$$

Das Urênoxyd ist isomer mit wasserhaltiger Cyansäure und mit der nachher zu betrachtenden, unlöslichen Cyanursäure (Wöhler).

Mit der eben entwickelten Wöhler'schen Ansicht von der Cyanursäure steht die von Wurtz gefundene Formel des cyanursauren Aethyloxyds, 3 CyO + 3 (C^4H^5O), nicht im Einklang, dagegen völlig mit der Liebig'schen von ihrer dreibasischen Natur (siehe unten).

Die Cyanursäure ist farblos, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, nicht giftig und von schwach saurer Reaktion. Beim Erhitzen spaltet sie sich grösstentheils in 3 At. wasserhaltiger Cyansäure, neben der noch das alsbald zu erwäh-

nende Cyamelid auftritt. — Die Krystalle der Cyanursäure enthalten 4 At. Wasser, die sie beim Erwärmen vollständig abgeben. In heissem Vitriolöl löst sie sich ohne Veränderung und kann daraus durch Wasser gefällt werden.

Die cyanursauren Salze sind theils löslich, theils unlöslich. Sie verpuffen nicht beim Erhitzen und werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Die in Wasser löslichen werden durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt.

Das von Wurtz sogenannte cyanursaure Methyloxyd ($Cy^3O^3 + 3MeO$) und Aethyloxyd ($Cy^3O^3 + 3\,AeO$) wird dargestellt, indem man ätherschwefelsaures Kali mit cyanursaurem Kali erhitzt. Beide Aether krystallisiren in farblosen Säulen, schmelzen beim Erwärmen und verflüchtigen sich unzersetzt.

Das cyansaure Aethyloxyd von Wurtz hat nach Limpricht's neuesten Versuchen allerdings die von Wurtz angegebene Zusammensetzung, aber es verhält sich nicht mehr als ein zusammengesetzter Aether. Wird es nämlich mit Alkali oder Barytwasser erhitzt, so erhält man nicht Cyanursäure und Alkohol (während alle ächten Aethersalze dabei in Alkohol und ihre Säure sich zersetzen), sondern es nimmt der cyanursaure Aether 3 At. HO auf, gibt 3 CO^2 an den Baryt ab, und es bleibt nach der Entfernung des BaO und dem Abdampfen ein terpentinartiger Körper von der Zusammensetzung $C^{15}H^{18}N^3O^3$. Er destillirt bei 170⁰ zum Theil unverändert über, zum Theil setzt er sich in 1 Aeq. Aethylamin und einen andern, wenig flüchtigen Körper um

$$C^{15}H^{18}N^3O^3 \text{ zerfällt in } C^4H^7N + C^{11}H^{11}N^2O^3.$$

Aethylamin.

Der letztere feste Körper ist indifferent und kann mit keiner anderen Substanz verbunden werden; er schmilzt bei 106^0 und sublimirt bei 250^0. Mit Kalilauge gekocht nimmt er Wasser auf und zerfällt in CO^2 und Aethylamin

$$C^{11}H^{11}N^2O^3 + 3\,HO = 3\,CO^2 + 2\,C^4H^7N.$$

Wenn man Cyanursäuredämpfe in wasserfreien Amylalkohol einleitet, so wird die Flüssigkeit dick und erstarrt zuletzt zu einem Krystallbrei; beim Auskochen desselben mit Wasser setzt sich der cyanursaure Amyläther in Krystallen ab. Er besteht nach Schlieper aus 2 At. Cyanursäure + 3 At. Amyloxyd + 9 HO, bildet schneeweisse Krystalle von schönstem Perlmutterglanz, ist ohne allen Geruch und Geschmack, und fühlt sich fettig an. Durch seine Löslichkeit in Aether unterscheidet er sich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Leucin. Bei 100^0 sublimirt er in glänzenden Blättchen, bei höherer Temperatur zerfällt er in Cyanursäure und Amylalkohol.

Die merkwürdigen Alkaloide, welche Wurtz durch Erhitzen von Kalihydrat mit cyansauren und cyanursauren Aethern, sowie mit gepaarten Harnstoffen bereiten lehrte, wurden schon S. 377 beschrieben.

Die Cyanylsäure, die aus Mellon durch kochende Salpetersäure erhalten wird, ist der Cyanursäure gleich zusammengesetzt, krystallinisch und der letztgenannten Säure zum Verwechseln ähnlich; auch scheint sie sehr häufig in Cyanursäure sich umzuwandeln. Berzelius glaubt, dass die Cyanylsäure mit letzterer Säure in der That identisch ist.

Die unlösliche Cyanursäure oder besser das Cyamelid ist eine farb- und geruchlose, feste, nicht krystallinische, und ganz indifferente Substanz. Sie entsteht von selbst durch eine Umwandlung der Cyansäure, dann

in kleiner Menge bei der Destillation der Cyanursäure. Das Cyamelid lässt sich leicht wieder in Cyansäure und in Cyanursäure zurückführen; so geht es z. B. beim Erhitzen in wasserhaltige Cyansäure über, und durch Erwärmen mit Kalilauge in cyanursaures Kali. — Das Cyamelid ist unlöslich in Wasser, Salpetersäure und Salzsäure, wird durch Königswasser nicht verändert, aber durch Vitriolöl völlig in Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak zersetzt.

D. Cyan und Schwefel.

Wenn Cyanverbindungen (oder selbst auch gewisse knallsaure Salze) mit Schwefel oder Schwefelverbindungen unter geeigneten Umständen zusammentreffen, so entsteht häufig ein neues Radikal, Schwefelcyan, C^2NS^2, welches aber für sich nicht dargestellt, sondern nur in seinen Verbindungen bekannt ist. Berzelius kat dieses ternäre Radikal Rhodan benannt, von ῥόδιος, roth, weil seine Wasserstoffsäure, sowie seine löslichen Salze Eisenoxydsalze schön roth färben; der neue Name ist also nach Analogie von Cyan gebildet, und desshalb gerechtfertigt, weil es noch eine andere Verbindung von Schwefel mit Cyan gibt, und weil in der That sich das Rhodan in seinen Verbindungen durchaus wie ein selbstständiges, neues Radikal, und nicht wie eine Schwefelverbindung des Cyans verhält. Durch Zersetzungen der Rhodanverbindungen scheinen mehrere neue, quaternäre C, N, H und S enthaltende Radikale gebildet werden zu können, so das Rubean, Flavean etc.

Die Bildung von Rhodanverbindungen geht unter folgenden Umständen vor sich:

α. Beim schwachen Glühen von gewissen Cyanmetallen mit Schwefel.

β. Beim Kochen von löslichen Cyanmetallen mit Wasser und Schwefel.

γ. Beim Hinüberleiten von Cyangas über erhitzte Zweifach-Schwefelmetalle.

δ. Beim Erwärmen von Blausäure mit Schwefel, Ammoniak und etwas Schwefelammonium.

ε. Beim Erhitzen von schwefelhaltigen organischen Stoffen bei Gegenwart von Alkali; auch beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Materien mit Alkali und Spuren von schwefelsauren Salzen.

η. Bei Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Ammoniak.

ϑ. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf knallsaure Salze.

ι. Auch im Pflanzen- und Thierreich kommen Schwefelcyanverbindungen vor, nämlich die Materie, welche das Senföl liefert, und im Speichel.

Das Rhodan für sich ist nicht bekannt.

Die Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure $C^2NS^2 + H$ (nach Völckel $C^2NS + SH$).

Sie tritt merkwürdigerweise im Speichel des Menschen und auch des Schaafes auf, daher derselbe Eisenoxydsalze röthet.

Man hatte neuerer Zeit diese schon lang bekannte Thatsache wieder bezweifelt oder die Röthung von anderen Ursachen hergeleitet, aber Pettenkofer hat die alte Ansicht vollständig bestätigt. Einige glaubten das Wuthgift, dessen Träger bekanntlich der Speichel in einer schrecklichen Krankheit ist, durch eine übermässige Absonderung von Schwefelblausäure erklären zu können; allein die letztere ist nur ein schwaches Gift, und überdiess ist ihre vermehrte Erzeugung in der Wuthkrankkeit nichts weniger als nachgewiesen.

Die wasserfreie Schwefelblausäure erhält man durch Zersetzung des Rhodanquecksilbers vermittelst trockenen salzsauren Gases; sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche sich sehr schnell in Blausäure und die sogenannte Ueberschwefelblausäure zerlegt. — Die wässrige Säure bereitet man durch Destillation von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist ein ungefärbtes Fluidum, etwas schwerer als Wasser, krystallisirt bei — 12^0 und siedet bei 85^0 (Artus). Sie riecht der Essigsäure ähnlich, färbt Eisenoxydsalze intensiv blutroth, und ist ein weit schwächeres Gift als die Blausäure. Beim Kochen, besonders in Gegenwart stärkerer Säuren, zersetzt sie sich unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, SH, Ammoniak, Ueberschwefelblausäure etc. Ihre Verbindungen mit Metalloxyden, oder eigentlich die Rhodanmetalle, werden wir bei den entsprechenden Cyanmetallen, und die merkwürdigen Zersetzungsprodukte des Rhodanammoniums am Schlusse der Cyanverbindungen abhandeln.

Wird verdünnte Blausäure mit einem Tropfen Schwefelammonium auf einem Uhrglas erwärmt, bis die Mischung farblos ist, so erhält man Rhodanammonium, welches noch $^1/_{3900}$ von Blausäure entdecken lässt. Hierauf beruht die bei weitem empfindlichste Probe auf Blausäure (Liebig).

Hier sey nur noch bemerkt, dass die Schwefelblausäure keine Doppelsalze mit Eisenoxyd liefert, und dass die meisten Rhodanmetalle farblos und in Alkohol löslich sind.

Ueberschwefelblausäure $C^2NS^3 + H$.

Berzelius nimmt in dieser Säure ein neues Radikal (Cy + 3 S) an und nennt dasselbe Xanthan (von ξανθος, gelb), weil sowohl dieses Hydrür, als sehr viele Xanthanmetalle schön gelb sind. Die Xanthanwasserstoffsäure wurde zuerst bei der freiwilligen Zersetzung der Schwefelblausäure bemerkt, aber lange für blossen Schwefel gehalten; ausserdem entsteht sie bei verschiedenen Zersetzungsprozessen der Rhodanmetalle. Man bereitet sie am besten, indem man eine gesättigte Lösung von Rhodankalium mit ihrem achtfachen Volum starker Salzsäure versetzt.

Sie ist ein gelbes krystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack, nicht flüchtig und beginnt über 150^0 zersetzt zu werden. Heisses Wasser, besonders aber Alkohol und Aether lösen sie auf und zeigen dann eine saure Reaktion. Diese Lösungen fällen viele Metallsalze gelb; so ist z. B. das Xanthanblei so schön gelb, wie das chromsaure Bleioxyd.

Durch Erhitzen der Xanthan-H-Säure entstehen je nach der Temperatur sehr verschiedene Produkte. Bei 145^0 entwickeln sich Schwefelkohlenstoff, SH, und es bleibt das sogenannte Melensulphid $C^7N^4H^4S^6$; später das Xanthensulphid $C^6N^4H^4S^4$; bei 160^0 entsteht das Phaiensulphid $C^8N^6H^5S^4$; bei 200^0 das Leucensulphid $C^6N^5H^5S^2$; bei 290^0 bleibt als Endresultat das Poliên $C^6N^6H^6$. Da die meisten dieser von Völckel beschriebenen rückständigen Produkte bei der Erhitzung des Xanthanhydrürs Gemenge zu seyn scheinen, wollen wir uns nicht weiter bei denselben aufhalten. Das Poliên, ein weisses schwerlösliches Pulver, wäre nach Völckel mit Melamin (siehe später) isomer, was Liebig bestreitet, der seine Zusammensetzung = $C^{12}H^9N^{11}$ fand. Es gehört offenbar in die Mellonreihe.

Der früher für Rhodan gehaltene gelbrothe Körper, der sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Rhodankalium abscheidet, ist nach Parnell und Völckel sehr zusammengesetzt, und enthält ausser C, N und S noch H und O; man nannte ihn Pseudorhodan oder Cyanosulphid. Vielleicht hat er die Eigenschaften eines neuen Radikals. — Nach Jamieson's neuester Untersuchung besteht er aus einer Verbindung von Schwefelcyan (CyS^2) mit Schwefelblausäure und HO. Durch Behandlung mit Kaliumsulphhydrat liefert er Schwefelmellonkalium (siehe später).

Rubean-H-Säure (Berzelius) erzeugt sich, wenn man 1 Volum Cyangas mit 2 Vol. SH in concentrirten Alkohol so langsam einleitet, dass beide Gase gelöst werden, wo sie dann auf einander einwirken. Der Alkohol färbt sich zuerst gelb, hierauf roth und setzt zuletzt rothe Krystalle ab. Sie sind schön orangeroth, theilweise sublimirbar, in Wasser etwas löslich. Das quaternäre Radikal dieser H-Säure, das Rubean, ist isomer mit der Rhodan-H-Säure, nämlich C^2NS^2H. Während aber in der Schwefelblausäure H gegen Metall ausgetauscht werden kann, ist dieses beim Rubean nicht möglich, sondern erst in dessen Hydrür. Wöhler und Völckel.

Flavean-H-Säure entsteht, wenn feuchtes Cyangas mit nicht überschüssigem SH in Berührung kommt, am besten über Quecksilber (Gay-Lussac), oder indem man beide Gase in Weingeist einleitet (Völckel). Sie krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist leicht lösen, stechend und nachher sehr bitter schmecken, und keinen Geruch besitzen; die Lösung fällt die edlen Metalloxyde. Die Flaveanmetalle zersetzen sich sehr leicht, indem sich der Schwefel des Radikals auf das Metall überträgt. Die Zusammensetzung der Flavean-H-Säure ist noch nicht sicher ermittelt; vielleicht ist sie $C^4N^2S^3H^2 + H$.

Die im Vorstehenden beschriebenen schwefelhaltigen Cyanverbindungen können sehr verschieden betrachtet werden; man kann nämlich ihren Schwefel ausserhalb des Radikals stellen, man kann sie, im Falle sie H enthalten, als Verbindungen von Cyan mit SH betrachten (so ist z. B. nach Leopold Gmelin die Rubeanwasserstoffsäure $= Cy + 2 SH$). Doch dürfte die oben durchgeführte Ansicht wenigstens im gegenwärtigen Augenblick den Vorzug der Einfachheit besitzen.

Die Verbindungen des Schwefelcyans mit den Alkoholradikalen werden wir bei den entsprechenden Cyanverbindungen erörtern; das Rhodanallyl kam schon Seite 270 und 420 zur Sprache.

Die Verbindungen des Cyans mit Selen sind unlängst von Crookes untersucht worden. Die Selencyanwasserstoffsäure $CySe^2 + H$ erhielt er aus in Wasser suspendirtem Selencyanblei durch SH in Lösung; diese wässerige Lösung reagirt sehr sauer und wird durch Kochen oder Stehen an der Luft leicht zersetzt, und lässt sich selbst nicht im luftleeren Raum über Schwefelsäure concentriren; fast alle Säuren bringen damit eine augenblickliche Fällung von Se hervor und es bleibt CyH in Lösung. Die $CySe^2H$ löst Eisen und Zink unter Entwicklung von H und verdrängt die CO^2 aus ihren Salzen.

E. Cyan und Rhodan mit Metallen.

Nur zwei Metalle, das Kalium und Natrium, können sich unmittelbar mit Cyan verbinden, indem man sie in Cyangas erhitzt. Die Cyanmetalle werden im Allgemeinen entweder bei der Erzeugung des Cyans (aus C und N-haltigen

Materien), oder durch Sättigen der Metalloxyde mit Blausäure, oder endlich durch doppelte Wahlverwandtschaft aus anderen Cyanmetallen dargestellt. Alle unlöslichen Cyanmetalle können durch die Fällung ihres essigsauren Salzes mit Blausäure gewonnen werden.

Bis jetzt kennt man nur die den basischen Metalloxyden entsprechenden Cyanmetalle; den Metallsäuren und Hyperoxyden analoge Cyanmetalle sind noch unbekannt. Das dem Oxydul entsprechende Cyanmetall wird Cyanür, und das dem Oxyd proportionale Cyanid genannt. Alle Cyanmetalle sind fest. Die geringste Verwandtschaft zum Cyan scheinen die Erdmetalle, die stärkste die Alkalimetalle zu besitzen.

Die Cyanalkalimetalle sind farblos, in Wasser löslich und von stark alkalischer Reaktion; sie schmecken bitter laugenhaft, sind sehr giftig und können mit Blausäure nicht so gesättigt werden, dass sie ihre alkalische Reaktion aufgeben. Die Cyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden werden in ihrer wässrigen Lösung schon durch die schwächsten Säuren zersetzt, daher sie an der Luft (durch deren CO^2) nach Blausäure riechen. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit überschüssigem Alkali liefern sie Ammoniak und ameisensaures Alkalisalz.

Die Cyanverbindungen der allermeisten schweren Metalle sind in Wasser unlöslich (mit Ausnahme des CyHg, und ferner der Doppelverbindungen mit Cyanalkalimetallen). Die meisten sind gefärbt und werden durch verdünnte Sauerstoffsäuren nicht oder nur schwierig zersetzt, dagegen leicht durch ClH oder SH. Man hat dieses Verhalten als einen Beweis für die Ansicht aufgeführt, dass die Cyanmetalle (z. B. das CyHg) in ihren Lösungen als solche, und nicht als blausaure Salze vorhanden seyen. Viele Cyanmetalle enthalten übrigens auch im getrockneten Zustande Wasser, so dass sie immer als blausaure Salze angesehen werden können; andere Cyanmetalle sind wasserfrei.

Die Cyankalimetalle halten, wenn Wasser und Luft von ihnen fern gehalten werden, die stärkste Glühhitze aus, während die Cyanverbindungen der schweren Metalle beim Erhitzen theils Cyangas entwickeln, theils Stickstoff und Kohlenmetall liefern; zuweilen entsteht ausserdem noch ein Paracyanmetall (vgl. S. 502). Beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali werden die Cyanmetalle verpufft.

Die Cyanmetalle sind besonders durch die grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, sogenannten Cyanosalzen, merkwürdig; sie sind in dieser Hinsicht den Sulfo- und Chlorosalzen ähnlich. Besonders zahlreich sind die Verbindungen der Cyanalkalimetalle mit den Cyanüren und Cyaniden der schweren Metalle. Es lösen sich viele Oxyde oder auch Cyanverbindungen der schweren Metalle in wässerigem Cyankalium auf, da die Mehrzahl derartiger Doppelsalze in Wasser löslich ist. Die Doppelsalze selbst sind dann neutral oder nur schwach alkalisch, während die Cyanalkalimetalle so stark alkalisch sind, wie die kohlensauren Alkalien. Werden derartige Doppelcyanüre mit verdünnten Sauerstoffsäuren behandelt, so bleibt gewöhnlich das schwere Metallcyanür unzersetzt, während das Cyanalkalimetall zerlegt wird.

Die Doppelsalze, welche die Cyanverbindungen der schweren Metalle unter einander bilden, sind in Wasser unlöslich, und entstehen durch Zersetzung von Doppelsalzen der Cyanalkalimetalle und Cyanverbindungen der

schweren Metalle, mit den Lösungen von schweren Metalloxydsalzen. Das Cyanalkalimetall kann demnach in seiner Verbindung mit einem schweren Metallcyanür durch ein anderes schweres Cyanmetall vertreten werden. Ja in einigen Fällen kann das Alkalicyanmetall auch durch Blausäure ersetzt werden, wodurch die sogenannten Metallblausäuren entstehen. Wie es nämlich Verbindungen von Schwefelmetallen mit SH gibt (die sogenannten Sulfhydrate), so existiren auch Cyanohydrüre, z. B. Cyaneisen verbunden mit Cyanwasserstoff (Eisenblausäure). Es verhalten sich dann diese Metallblausäuren ganz in der Art von Wasserstoffsäuren, indem ihr H gegen Metall ausgetauscht werden kann, wodurch Cyandoppelsalze entstehen; überdiess sind jene Metallblausäuren in Wasser löslich, von saurer Reaktion, und treiben aus kohlensauren Salzen die CO^2 aus; die giftigen Eigenschaften der Blausäure werden an ihnen, so lange sie nicht zersetzt werden, auffallenderweise nicht beobachtet.

Man kann nun α) mit Berzelius alle Verbindungen der Cyanmetalle unter einander als Doppelsalze betrachten, wobei dann in den Metallblausäuren der, auch sonst den Metallen vielfach analoge, Wasserstoff an der Stelle des zweiten Metalls sich gedacht wird (oder man betrachtet die metallblausauren Salze als Verbindungen von blausaurem Metalloxyd mit blausaurem Wasser, also als saure blausaure Salze);

Oder β) man betrachtet diejenigen Doppelcyanüre, denen gewisse Metallblausäuren entsprechen, als Verbindungen neuer, komplicirterer Radikale, die dadurch entstanden sind, dass in das Radikal C^2N noch ein Metall auf eine sonst ungewöhnliche, sehr innige Weise eingegangen ist, wodurch dessen Eigenschaften zwar mannigfach abgeändert worden sind, aber doch seine Radikalennatur nicht aufgehoben ist. Nur wenige Metalle sind nach unseren jetzigen Kenntnissen fähig, solche innige, Radikal-artige Verbindungen mit Cyan einzugehen, nämlich Eisen, Kobalt, Chrom, Mangan, vielleicht auch Platin (und Silber?). Die neuen metallhaltigen Cyanradikale bilden dann mit H die Metallblausäuren, wie das ursprüngliche Radikal Cyan mit H die gewöhnliche Blausäure liefert. —

Alle übrigen schweren Metalle geben mit den Cyanalkalimetallen Doppelverbindungen von der Art der gewöhnlichen Doppelsalze, die schon bei gewöhnlicher Temperatur mit O-Säuren wenigstens einen Theil ihres Cyans als Blausäure entwickeln, und die giftig wirken, soweit sie löslich sind. Die wenigen obengenannten Metalle dagegen, die mit Cyan so eigenthümliche innige Verbindungen eingehen, liefern in diesen mit den Cyanalkalimetallen Doppelsalze von ganz besonderem Charakter; es kann nämlich in diesen Doppelsalzen das schwere Metall meist nicht mehr direkt, ohne vollständige Zerstörung der Verbindung, nachgewiesen werden; sie entwickeln ferner mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur keine Blausäure, sondern liefern, neben einem Alkalisalz der angewandten Säure, die vorhin erwähnten Metallblausäuren, welche stark Lackmus röthen, überhaupt merkwürdigerweise stärkere Säuren als die Blausäure selbst sind, und nicht mehr giftig wirken. Erst beim Erhitzen zerfällt eine solche Metallblausäure in Cyanmetall und Cyanwasserstoff.

In allen diesen eigenthümlichen Doppelcyanüren finden sich min-

destens 3 Atome Cyan. Graham nimmt daher in ihnen ein Radikal Prussian = 3 Cyan an, dessen Verbindungen er Prussianmetalle nennt; in diese Verbindungen können dann mehrere Atome desselben Metalls oder aber verschiedener Metalle eintreten.

Liebig dagegen betrachtet die Doppelcyanüre der letzteren Art auch nicht mehr als Doppelsalze, sondern als einfache Haloidsalze, zusammengesetzt aus einem Cyanradikal, welches mindestens 3 At. Cyan mit Fe, Cr, Mn oder Kobalt verbunden enthält, und einem zweiten Metall, das mit diesem metallhaltigen Haloide sich vereinigt hat, gerade so wie z. B. Kalium mit Cyan, oder Ag mit Chlor sich verbinden kann. Die Metallblausäuren enthalten dann ebenso H, wie z. B. die Salzsäure: Chlorwasserstoffsäure ist.

Ausser den im Vorstehenden bemerklich gemachten Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Metallblausäuren und der metallblausauren Salze kann für die Liebig'sche Ansicht noch die Existenz anderer metallhaltiger organischen Radikale, wie des Stibäthyls, Kakodyls etc. angeführt werden, welche, wie wir früher gesehen haben, unzweifelhaft Metalle innerhalb des Radikals enthalten, und sogar, gerade wie das Cyan, isolirt werden können.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Cyanmetalle und die zwei verschiedenen Gruppen ihrer Doppelsalze, lassen wir

die Einzelbeschreibung der wichtigeren Cyanmetalle

folgen; wir werden sie in nachstehender Reihenfolge durchgehen:

1) Einfache Cyanmetalle.
2) Doppelcyanüre der gewöhnlichen Art.
3) Doppelcyanüre besonderer Art, sammt den Metallblausäuren.

1) Einfache Cyanmetalle.

Cyankalium (Cy + K).

Es erzeugt sich in manchen Hohöfen (so in dem Eisenofen von Mariazell in Steyermark) in den Gichtröhren in solcher Menge, dass es von dort zum Behufe der galvanischen Vergoldung mit Vortheil in Handel gebracht werden kann (Redtenbacher). Ausserdem bereitet man es durch Glühen des getrockneten Blutlaugensalzes mit kohlensaurem Kali, wobei neben dem Cyankalium noch cyansaures Kali gebildet wird. Ganz im Grossen, aber höchst unrein, wird es beim Erhitzen von N-haltigen organischen Substanzen mit Potasche erhalten; die aus der geglühten Masse durch Wasser ausgezogene Lösung heisst Blutlauge (weil man besonders getrocknetes Blut zum Glühen verwendet), die rückständige, zum Entfärben ganz vorzügliche Kohle heisst Blutkohle. (Das Cyankalium darf aber nicht etwa mit dem Blutlaugensalz verwechselt werden, welches, wie wir später sehen werden, Cyaneisenkalium ist.) Die Blutlauge enthält übrigens sehr viele andere Alkalisalze gelöst. — Völlig rein gewinnt man das Cyankalium nur durch Auflösen von reinem Kali in Blausäure.

Das Cyankalium krystallisirt wie das Kochsalz, schmilzt in der Glühhitze, und ist im völlig trockenen Zustande ganz geruchlos; es reagirt stark alkalisch und ist beinahe so giftig wie die Blausäure selbst. Es zerfliesst an der Luft, und löst sich auch leicht in wässerigem Weingeist. Beim Kochen seiner wässerigen Lösung bildet sich NH^3 und ameisensaures Kali:

$$C^2NK + 4HO = (C^2HO^3 + KO) \text{ und } NH^3.$$

Liebig lehrte es als eines der kräftigsten Reduktionsmittel kennen,

indem es den Metalloxyden O entzieht und zu cyansaurem Kali wird. Ausserdem dient es in der Analyse zur Trennung verschiedener Metalle von einander, namentlich von Nickel und Kobalt (siehe unten). — Die unlöslichen Cyanmetalle lösen sich in überschüssigem CyK auf; man hat hievon in der Technik beim Vergolden, Versilbern etc. auf galvanischem Wege, grossen Vortheil gezogen (Verfahren von Elkington und Ruolz).

Cyanblei und Cyanzink sind weisse, in Wasser und Weingeist unlösliche Pulver, welche mit verdünnten Säuren Blausäure entwickeln.

Das Cyannickel ist apfelgrün, im wasserfreien Zustande gelbbraun; es bildet mit Cyankalium eine gelbe Lösung, aus welcher durch stärkere Säuren unter Blausäure-Entwickelung das Cyannickel ausgefällt wird (Unterschied von dem unter Ziffer 3 zu besprechenden Cyankobalt). — Das Kupfercyanür, sowie das Cyanür-Cyanid dieses Metalls ist weiss; letzteres ist krystallinisch, in Wasser schwer und nur mit Zersetzung löslich; ersteres ist ganz unlöslich.

Das Cyanquecksilber (CyHg) ist nahezu das einzige, für sich in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls. Man bereitet es durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure, oder durch Kochen von Blaulaugensalz mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Wasser, Filtriren und Abdampfen. Es krystallisirt in farblosen quadratischen Säulen, schmeckt scharf metallisch und wirkt äusserst giftig (zugleich narkotisch und scharf). In Wasser löst es sich ziemlich leicht, weniger in wässrigem Weingeist. Es liefert sehr viele Doppelsalze, vorzüglich mit Chlor-, Brom-, Jodmetallen, aber auch mit mehreren O-sauren Salzen. — Man bedient sich des CyHg zur Isolirung des Cyans, indem es beim Erhitzen reines Cyangas ausgibt (doch wird auch Paracyan dabei gebildet, siehe Seite 502).

Mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht behandelt, liefert es neben ClHg, $ClNH^4$, CO^2 etc. eine ätzende ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und aus Chlorcyan *plus* Chlorkohlenstoff besteht: $4\,(Cy^2Cl^2) + C^4Cl^6$. Bouis.

Cyantitan. Die schönen kupferfarbenen Titanwürfel, deren Bildung in den Hohöfen so oft beobachtet wird, sind nicht, wie man bis vor Kurzem allgemein annahm, metallisches Titan, sondern bestehen aus $CyTi + 3\,Ti^3N$ und enthalten in 100 Theilen:

78,00 Ti
18,11 N
3,89 C

Erhitzt man diese Würfel in Chlorgas, so bildet sich flüssiges Titanchlorid und es sublimirt zugleich ein schwefelgelber Körper (Titanchlorid mit Cyanchlorid). Schmilzt man die Titanwürfel mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak unter Bildung von titansaurem Kali. Glüht man die Würfel im Wasserdampf, so entwickeln sich NH^3, H und CyH, die zurückbleibenden Krystalle von Titansäure haben ganz die Krystallform des Anatas (Quadratoctaëder). — Offenbar steht die Bildung der Titanwürfel mit der in den Hohöfen schon oft beobachteten Bildung von CyK im Zusammenhang; sie lassen sich sogar künstlich bilden durch Glühen von Blutlaugensalz mit Titansäure. Wöhler.

Das Titanchlorid verbindet sich mit gasförmigem Chlorcyan zu einer voluminösen, gelben, krystallinischen Masse, welche sich weit unter 100° verflüchtigt, an feuchter Luft raucht und milchweiss wird, indem sie den angreifen-

den Geruch des Chlorcyans ausstösst. Mit Ammoniakgas bildet dieses Cyantitanchlorid eine orangerothe Verbindung, welche an feuchter Luft ebenfalls weiss wird. Die Formel des Cyantitanchlorids ist ($CyCl + 2\, TiCl^2$). Wöhler.

Cyansilber ist ein weisses Pulver, das sich am Lichte bräunt; beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen verliert es die Hälfte seines Cyans, und hinterlässt eine poröse, silberweisse Masse von Paracyansilber; durch Glühen an der Luft wird letzteres zu reinem Silber. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird das Cyansilber unter Zersetzung aufgelöst. Mit den Cyankalimetallen gibt es farblose, in Wasser lösliche Doppelsalze.

Cyangold ($CyAu$) krystallisirt in kleinen citronengelben Krystallen, welche geruch- und geschmacklos sind und beim Erhitzen an der Luft reines Gold hinterlassen. Auch es liefert mit den alkalischen Cyanüren farblose und lösliche Doppelsalze. Das dreifache Cyangold ($AuCy^3$) krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, welche bei 50⁰ schmelzen. Sowohl das Cyangold als das Goldoxyd, ja auch fein gefälltes metallisches Gold lösen sich in wässerigem Cyankalium auf (wichtig für die elektro-chemische Vergoldung, weil diese Verbindungen besonders tauglich sind, das Gold durch den galvanischen Strom in geeigneter Weise niederzuschlagen). Das Cyangoldkalium ($CyAu + CyK$) krystallisirt in grossen rhombischen, farblosen Oktaëdern und löst sich schon in 7 Theilen kalten Wassers.

2) Doppelcyanüre gewöhnlicher Art.

Ihre allgemeinen Eigenschaften wurden schon im Vorausgehenden (S. 522) angeführt; am wichtigsten ist darunter (im Gegensatz zu den Cyanüren von Ziffer 3) ihre Unfähigkeit, Metallblausäuren zu liefern. Nur beim Silber und Platin kommen vielleicht (nach Meillet und Döbereiner) noch solche Cyanohydrüre vor. — Die wichtigsten gewöhnlichen Doppelcyanüre sind die Verbindungen der Cyankalimetalle mit den Cyanüren der edlen Metalle, von denen aber schon unter Ziffer 1 Erwähnung gethan werden musste.

3) Doppelcyanüre besonderer Art.

Die hauptsächlichsten Merkmale dieser Verbindungen, die Liebig nicht als Doppelsalze, sondern als einfache Metallverbindungen eines metallhaltigen Cyanradikals ansieht, sind schon Seite 522 angeführt worden.

Die beststudirten Verbindungen dieser Art sind die zwei eisenhaltigen Cyanradikale, denen die zwei Eisenblausäuren entsprechen; an ihrem Musterbilde sollen die näheren Verhältnisse der hierher gehörigen Materien erläutert werden.

3 Atome Cyan können sich mit 1 At. Eisen zu einem zweibasischen Haloidradikale vereinigen und heissen dann Ferrocyan (Symbol Cfy, d. h. *ferrum* aufgenommen in das Radikal Cyan).

Ferner können sich 6 Atome Cyan vereinigen mit 2 At. Eisen zu einem dreibasischen metallhaltigen Haloide, dem Ferridcyan (Symbol Cfdy). Das Ferridcyan enthält demnach dieselben Elemente, in denselben Verhältnissen vereinigt, aber in doppelter absoluter Anzahl wie das Ferrocyan.

Das zweibasische Ferrocyan bildet mit 2 At. H die Ferrocyanwasserstoffsäure, in welcher die 2 H-Atome ausgewechselt werden können gegen

2 Atome eines beliebigen Metalls; sind diese neu aufgenommenen Metallatome Alkalimetall, so ist die Ferrocyanverbindung (das Cfy-Alkalimetall) in Wasser löslich; gehören sie einem schweren Metall an, so ist die Ferrocyanverbindung desselben meist unlöslich. Ganz dasselbe gilt von dem Ferridcyan, nur enthält dessen H-Säure 3 At. Wasserstoff, und die normalen Ferridcyanmetalle enthalten demnach 3 Atome eines anderen Metalls.

Ferrocyan (Cfy) = Cy^3Fe
zweibasisches Radikal, für sich nicht dargestellt.
Cfy + 2 H = Ferrocyanwasserstoffsäure
oder gewöhnliche Eisenblausäure
Cfy + 2 M = allgemeine Formel der normalen
Ferrocyanmetalle.
Cfy + 2 K = Ferrocyankalium oder gelbes
Blutlaugensalz.
Cfy + 2 Fe = Ferrocyaneisen oder
Eisenferrocyanür
3 Cfy + 4 Fe = Ferrocyaneisen mit Ueberschuss von Ferrocyan,
Berlinerblau oder Eisenferrocyanid.

Ferridcyan (Cfdy) Cy^6Fe^2
dreibasisches Radikal, für sich nicht bekannt.
Cfdy + 3 H = Ferridcyanwasserstoffsäure
Cfdy + 3 M = allgemeine Formel der Ferridcyanmetalle.
Cfdy + 3 K = Ferridcyankalium oder rothes Blutlaugensalz.
Cfdy + 3 Fe = Ferridcyaneisen oder Eisencyanürcyanid
(Turnbull's blue).

Die Ferrocyanmetalle sowie die Ferridcyanmetalle bilden unter einander und mit anderen Salzen verschiedene Doppelverbindungen; mehrere vereinigen sich auch mit Ammoniak in eigenthümlichen Verhältnissen. Alle Ferro- und Ferrid-Cyanverbindungen von Metallen, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, lösen sich ebenfalls in Ammoniak (Reynoso).

Die in Wasser löslichen Ferrocyanmetalle erkennt man daran, dass sie mit Eisenoxydsalzen sogleich einen blauen, mit Kupfersalzen einen rothen Niederschlag (Cfy + 2 Cu) geben.

Die löslichen Ferridcyanmetalle liefern mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen blauen Niederschlag, während sie mit Eisenoxydsalzen eine klare dunkelbraune Lösung bilden. Durch reducirende Agentien können die Ferridcyanmetalle in Ferrocyanverbindungen, und letztere umgekehrt durch Oxydation zu Ferridcyanverbindungen umgewandelt werden.

Das Ferrocyaneisen ($Cy^3Fe + Fe^2$) lässt sich, der blossen Zusammensetzung nach, dem Eisenoxydul oder Eisenchlorür an die Seite stellen, und als Eisencyanür betrachten (3 Cy + 3 Fe).

Das Ferridcyaneisen ($Cy^6Fe^2 + Fe^3$) dagegen lässt sich als Eisencyanür-Cyanid ansehen (3 CyFe + Cy^3Fe^2).

a) Ferrocyanverbindungen.

Ferrocyan-H-Säure, Eisenblausäure, $Cy^3Fe + 2H$.

Diese Säure wird von Berzelius als eine Verbindung von Eisencyanür mit Blausäure ($CyFe + 2CyH$) angesehen. Sie entsteht bei der Zersetzung gewisser Ferrocyanmetalle mit verdünnten Sauerstoffsäuren, z. B. des Ferrocyanbariums mit Schwefelsäure: $(Cfy + 2Ba) + 2SO^3 + 2HO = (Cfy + 2H)$ und $2(SO^3BaO)$.

Auch durch Zersetzung von schweren Ferrocyanmetallen mit Wasserstoffsäuren wird sie erzeugt. Posselt fand, dass sie aus ihrer wässerigen Lösung durch Zusatz von etwas Aether ausgefällt werden kann, wodurch ihre Reindarstellung bedeutend erleichtert wird.

Sie ist ein farbloses, bald krystallinisches, bald amorphes Pulver, röthet Lackmus sehr stark, ist geruchlos, und schmeckt angenehm sauer, nachher etwas adstringirend; sie wirkt nicht giftig (grosse Verschiedenheit von der Blausäure!). Sie enthält kein chemisch gebundenes Wasser, ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol. In O-freier Luft kann sie bis 100^0 ohne Zersetzung erwärmt werden, später aber zerfällt sie in Blausäure und Eisencyanür. An der Luft zersetzt sie sich sehr bald, besonders beim Erwärmen. Sie ist als eine zweibasische H-Säure anzusehen, deren Normalsalze demnach 2 At. Metall enthalten.

Das Ferrocyaneisen ($Cy^3Fe + Fe^2$) ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es weder zersetzt noch gelöst. Man bereitet es durch Kochen von Eisenblausäure mit Wasser, oder durch vorsichtiges Erhitzen des Ferrocyanammoniums. Mit wässerigem Kali zersetzt es sich in Ferrocyankalium, das sich löst, und in Eisenoxydul, das zurückbleibt.

$$(Cy^3Fe + Fe^2) + 2KO = (Cy^3Fe + K^2) + 2FeO.$$

Das Ferrocyankalium $Cfy + K^2$ (+ 3 aq.).

Synonyme: gelbes Blutlaugensalz, gelbes blausaures Kali, Kaliumeisencyanür. Berzelius betrachtet es als ein Doppelsalz von $FeCy + 2CyK$.

Dieses für die Technik, für die Darstellung der Blausäure, der Ferrocyanmetalle und auch der Ferridcyanverbindungen wichtigste Salz kann auf sehr verschiedene Weise gewonnen werden, z. B. durch Sättigen von Eisenblausäure mit Kali, durch Digestion von Ferrocyaneisen mit Kali oder mit Cyankalium etc. Im Grossen aber wird es bereitet, indem man Blut, Abfälle von Häuten, Klauen, Haare etc. mit Potasche und Eisenfeile in gusseisernen Kolben glüht, bis die Masse ruhig fliesst; dann dieselbe ausschöpft, mit Wasser wiederholt auszieht, und dem Auszug noch Eisenfeile zufügt. Die rückständige Kohle ist die geschätzte Blutlaugenkohle. Die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft, und das angeschossene Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Nach Liebig enthält die durch Glühen von N-haltigen Materien, Potasche und Eisen gewonnene, geschmolzene Masse kein Ferrocyankalium, da dieses in der Glühhitze zersetzt wird, sondern nur Cyankalium und metallisches Eisen; erst beim Behandeln mit Wasser bilde sich dann durch Einwirkung des Cyankaliums auf das Eisen das Blutlaugensalz. Gegen diese Theorie wurden neuester Zeit Einwürfe aus der Praxis erhoben durch Runge, Stäger u. A. — Im Kleinen kann man Blutlaugensalz aus dem Berlinerblau gewinnen, indem man dasselbe mit wässerigem Kali kocht (siehe später).

Possoz und Boissière bereiten neuester Zeit Blutlaugensalz im Grossen, indem sie den N der Luft anstatt des N der bisher angewandten thierischen Abfälle zur Fabrikation verwenden, welche letztere früher für unerlässlich hiezu galten. Es wird dabei die atmosphärische Luft über glühende Kohlen geleitet, um den O in Kohlenoxyd zu verwandeln, und das Gemenge von CO und N darauf über eine bis zur Weissglühhitze erwärmte Mischung von Potasche und Holzkohle geleitet. Die Cyankalium-haltige Masse wird mit Wasser und Spatheisenstein (CO^2FeO) gekocht, und so Ferrocyankalum erhalten. Es sollen auf diese Art täglich 2000 Pfund dieses Salzes sich gewinnen lassen.

Das krystallisirte Blutlaugensalz enthält genau so viele Atome Krystallwasser (3 Atome), als hinreichen, um es als eine Verbindung von 2 At. blausaurem Kali mit 1 At. blausaurem Eisenoxydul betrachten zu lassen; aber es lässt sich auch ganz entwässern, wo es ein weisses Pulver darstellt. Mit 3 Atom Wasser krystallisirt es in grossen blassgelben Krystallen, die weich, luftbeständig, ganz neutral und geruchlos sind, und salzig bitterlich schmecken. Das Blutlaugensalz ist nicht giftig, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Durch manche oxydirende Einflüsse geht es in Ferridcyankalium über. Mit verdünnten O-Säuren erhitzt liefert es Blausäure. Mit Eisenoxydsalzen erzeugt es sogleich Berlinerblau (siehe dieses). In der Technik dient es überdiess, gleich dem Cyankalium, bei der Vergoldung. Durch Zersetzung mit den Salzen der schweren Metalle lässt es eine ganze Reihe unlöslicher Ferrocyanmetalle entstehen.

Das auf die ebengenannte Weise gewonnene Ferrocyankobalt ($Cfy + 2 Co$) ist gelbgrün, das Ferrocyan-Cadmium und -Zink weiss, das Ferrocyan-Kupfer schön kirschroth, das Ferrocyan-Mangan, -Quecksilber und -Silber weiss, das Ferrocyan-Nickel hellgrünlich, das Ferrocyan-Uran braun etc.

Das Ferrocyanammonium ($(Cy^3Fe + 2 NH^4) + 3$ aq. erhält man durch Sättigen der Eisenblausäure mit wässrigem Ammoniak. Es krystallisirt in blassgelben, durchsichtigen Octaëdern, schmeckt stechend bitterlich, ist in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht löslich.

Gewöhnliches Berlinerblau, Pariserblau $3 Cfy + 4 Fe$.

Diese wichtige blaue Farbe, die zuerst (im J. 1708) entdeckte Cyanverbindung, besteht aus 3 At. Ferrocyan + 4 At. Fe, oder nach Berzelius aus 3 At. Eisencyanür (3 CyFe) und 2 At. Eisencyanid 2 (Cy^3Fe^2).

Es bildet sich, wenn Eisenoxydsalze oder ihnen entsprechende Eisenhaloidverbindungen mit einer Lösung von Ferrocyankalium zusammentreffen, nach folgenden Formeln:

$$3 (Cy^3Fe + 2 K) + 2 (3 SO^3 + Fe^2O^3) = (Cy^9Fe^3 + Fe^4) \text{ und } 6 (SO^3KO).$$

$$3 (Cy^3Fe + 2 K) + 2 (Cl^3Fe^2) = (Cy^9Fe^3 + Fe^4) \text{ und } 6 (ClK).$$

Gewöhnlich enthält das auf diese Weise bereitete Berlinerblau noch eine kleine Menge Ferrocyankalium innig gebunden, und lässt sich davon merkwürdiger Weise durch Waschen mit Wasser nicht völlig befreien. Ueberdiess ist das im Handel vorfindliche Berlinerblau sehr allgemein mit Thonerde, zuweilen auch mit Jodstärkmehl verunreinigt. Um es ganz rein zu gewinnen, soll man es nach Berzelius in reinem Vitriolöl auflösen und die Lösung in Wasser giessen, wodurch das reine Berlinerblau allein ausfällt. Je mehr ein Berlinerblau Thonerde oder aber auch Blutlaugensalz enthält, um so blasser ist es gefärbt.

Das ordinäre Berlinerblau wird dargestellt, indem man eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun durch die beim Cyankalium erwähnte Blutlauge fällt und den dunkeln Niederschlag so lange mit kaltem Wasser auswascht, bis durch die im Wasser aufgelöste Luft das mit niedergeschlagene (von den Schwefelmetallen der Blutlauge erzeugte) Schwefeleisen oxydirt und weggewaschen, und der grössere Theil des gleichzeitig entstandenen Ferrocyan-Kaliums zu Berlinerblau umgewandelt worden ist.

Das reine Berlinerblau ist dunkelblau, von muscheligem, kupferglänzendem Bruch, geruch- und geschmacklos, und ganz unschädlich. Es enthält immer eine beträchtliche Menge (oft bis 15 Atome) Wassers gebunden; noch bei 135^0 hält es 12 At. davon zurück. Ueber 200^0 wird es völlig zersetzt, indem eine Menge verschiedener Gase sich entbinden und Kohleneisen (Fe^2C^3) zurückbleibt.

In Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Kleesäure (blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak. Durch Chlorwasser wird es in das sogenannte Berlinergrün verwandelt, welches durch Eisen- oder Zinnchlorür wieder blau wird. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd und Wasser zerfällt es in Cyanquecksilber und Eisenoxyduloxyd:

$$Cy^9Fe^7 + 9\ HgO = 9\ (CyHg) \text{ und } (3\ FeO) + 2\ (Fe^2O^3).$$

Durch wässeriges Kali zerlegt es sich in Ferrocyanalkalimetall und in Eisenoxyd: $Cy^9Fe^7 + 6\ KO = 3\ (Cy^3Fe + 2\ K)$ und $2\ (Fe^2O^3)$. Diese Zersetzung durch Kali liefert das beste Mittel, die Gegenwart von Berlinerblau in blauen oder grünen Farben auszumitteln. Bittererdehydrat zersetzt das Berlinerblau in analoger Weise.

Mit Ammoniak erzeugt es eine, von Monthiers entdeckte, blaue Verbindung, das ammoniakalische Berlinerblau, das aus $Cy^9Fe^7 + 3\ NH^4O + 6$ aq. besteht. Es ist ein blaues, etwas in's Violette spielendes, Pulver, das bei 100^0 noch kein Ammoniak frei werden lässt, und gegen starke Säuren sich beständiger zeigt als das Berlinerblau selbst; durch seine Löslichkeit in weinsaurem Ammoniak unterscheidet es sich von dem reinen Berlinerblau.

Zum Färben der Wolle mit Berlinerblau sind zweierlei Methoden im Gebrauch.

Entweder wird die Wolle zuerst in die Lösung eines Eisenoxydsalzes eingetaucht und nachher durch ein Bad von Ferrocyankalium gezogen, dem so viel Schwefelsäure beigemischt ist, dass aus dem Kalium des letzteren doppeltschwefelsaures Kali entstehen kann; häufig wird hiebei ein grüner Schein an dem blaugefärbten Zeug beobachtet, welchen man am besten dadurch entfernt, dass man dasselbe nachher noch durch ein angesäuertes Bad von Ferridcyankalium gehen lässt (Dumas). Behandlung mit sehr verdünntem Ammoniak erhöht die Schönheit so gefärbter Wolle oft bedeutend.

Oder aber, nach der zweiten Methode, wird auf der Wolle Eisenblausäure fixirt, und diese dann durch Zersetzung mittelst des O der Luft in Berlinerblau umgewandelt. Hiebei wird die Wolle in eine Mischung von Ferrocyankalium, Alaun und Schwefelsäure eingelegt und nachher bei etwas erhöhter Temperatur möglichst vollständig der Lufteinwirkung ausgesetzt.

Man entdeckt die Berlinerblaufärbung an Zeugen dadurch, dass dieselben mit wässerigem Kali braun werden, und beim Einäschern eine eisenreiche Farbe liefern. — Leider ist die durch Berlinerblau gegebene Farbe nicht sehr dauerhaft; setzt man so gefärbte Faser in luftleeren Flaschen dem direkten Sonnenlicht aus, so entweicht etwas Cyan (Chevreul).

Das lösliche Berlinerblau ist ein Berlinerblau, welches sehr viel Ferrocyankalium enthält; es wird nämlich durch letzteres löslich in Wasser, nicht aber in einer gesättigten Lösung von Blutlaugensalz. Man erhält diese lösliche Modifikation, wenn man Eisenoxydulsalz durch überschüssiges Ferrocyankalium fällt, und den anfangs weissen Niederschlag an der Luft stehen lässt, bis er ganz blau geworden ist. Der weisse Niederschlag besteht aus Ferrocyankalium und normalem Ferrocyaneisen $(Cy^3Fe + K^2) + (Cy^3Fe + Fe^2)$.

Das Blau von Turnbull und das Berlinergrün werden wir alsbald, bei den Ferridcyanverbindungen, abhandeln.

b) Ferridcyanverbindungen.

Ferridcyanwasserstoffsäure $(Cy^6Fe^2 + 3\,H)$.

Auch rothe Eisenblausäure genannt, weil sie aus dem rothen Blutlaugensalz dargestellt wird, und diesem parallel geht. Nach der Ansicht von Berzelius besteht sie aus 1 At. Eisencyanid verbunden mit 3 At. Blausäure: $Fe^2Cy^3 + 3\,CyH$.

Sie bildet sich bei der Zersetzung von Ferridcyanmetallen vermittelst gewisser O- oder H-Säuren, z. B. aus Ferridcyanblei mit Schwefelsäure (Leopold Gmelin). Ihre Krystalle sind bräunliche Nadeln, die viel stärker sauer reagiren als die Blausäure, und herb säuerlich schmecken; sie lösen sich leicht in Wasser mit brauner oder gelber Farbe. Aus Eisenoxydulsalzen fällt diese Säure Berlinerblau; in allen ihren Normalsalzen sind 3 At. Metall mit dem Ferridcyan verbunden.

Ferridcyaneisen, Turnbull's Blau, stellt die zweite Art des Berlinerblaus dar und entsteht durch Zusammenbringen von Eisenoxydulsalzen mit Ferridcyankalium:

$$(Cy^6Fe^2 + 3\,K) + 3\,FeCl = (Cy^6Fe^2 + 3\,Fe) \text{ und } 3\,(ClK).$$
$$(Cy^6Fe^2 + 3\,K) + 3\,SO^3FeO = (Cy^6Fe^2 + 3\,Fe) \text{ und } 3\,(SO^3KO).$$

Auch hier enthält der blaue Niederschlag immer einen Theil Ferridcyankalium chemisch gebunden. Es verhält sich das Turnbull's Blau im Aussehen und den meisten Eigenschaften dem gewöhnlichen Berlinerblau analog; mit wässrigem Kali digerirt, hinterlässt es Eisenoxyduloxyd, während sich Ferrocyankalium bildet. —

Die Beziehungen in der Zusammensetzung zwischen Berlinerblau und Turnbull's Blau erhellen aus Folgendem:

gewöhnliches Berlinerblau $= 3\,(Cy^3Fe) + 4\,Fe = 9\,Cy$ und $7\,Fe$.
Turnbull's Blau . . . $= Cy^6Fe^2 + 3\,Fe = 6\,Cy$ und $5\,Fe$.

Berzelius betrachtet diese interessanten Verbindungen in anderer Weise:

gewöhnliches Berlinerblau $= 3\,(CyFe) + 2\,(Cy^3Fe^2) + X$ aq.
Turnbull's Blau . . . $= 3\,(CyFe) + Cy^3Fe^2 + X$ aq.
dann das Berlinergrün . $= CyFe + Cy^3Fe^2 + 4$ aq.

Das Berlinergrün, mittleres Cyaneisen, lässt sich, im luftleeren Raum getrocknet, geradezu als blausaures Eisenoxyduloxyd $(CyH + FeO) + (3\,CyH + Fe^2O^3)$ ansehen. Es bildet sich beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf Ferro- und Ferridcyankalium, und stellt ein grünes geschmackloses Pulver dar, welches bei längerem Stehen an der Luft zu Berlinerblau wird Durch Kali

zerfällt es in Eisenoxyd und in eine Mischung von Ferro- und Ferridcyankalium (Pélouze).

Ferridcyankalium (Cfdy + 3 K).

Synon.: rothes blausaures Kali, Kaliumeisencyanid, rothes Blutlaugensalz. Dieses schöne Salz entsteht durch direkte oder indirekte Oxydation aus dem Ferrocyankalium oder gelben Salz, wenn dem letzteren ein Viertheil seines Kaliumgehaltes entzogen wird; z. B.

$$2\,(Cy^3Fe + K^2) + Cl = (Cy^6Fe^2 + 3\,K) \text{ und } ClK.$$

Demnach durch Behandlung des Ferrocyankaliums mit Chlor oder unterchlorichtsauren Salzen, mit Braunstein, mit Ozon (Schönbein) u. A.

Am leichtesten gewinnt man es, wenn durch eine Lösung von Ferrocyankalium so lange Chlorgas geleitet wird, bis dieselbe Eisenoxydsalze nicht mehr bläut. Setzt man die Chloreinwirkung dann noch länger fort, so bildet sich Berlinergrün.

Das Ferridcyankalium krystallisirt in morgenrothen glänzenden Säulen, welche ein gelbes Pulver liefern, völlig neutral sind, schwach adstringirend salzig schmecken, und in 2 bis 3 Theilen kalten Wassers sich lösen. Manche desoxydirende Einflüsse können daraus wieder Ferrocyankalium herstellen.

Boudault machte auf die oxydirenden Wirkungen aufmerksam, die es besitzt, indem es bei Gegenwart von Kali viele Metalloxyde in höhere Oxyde, die Kleesäure in CO^2 etc. überführt. Mercer hat es daher zum Bleichen von Indigo in der Zitzdruckerei benützt. Harnsäure liefert durch diese Oxydation mit Ferridcyankalium Allantoin und andere Produkte.

Laurent hat 2 Doppelsalze von Ferridcyankalium verbunden mit Ferridcyannatrium dargestellt; das eine wasserfreie in granatrothen Würfeln, das andere in dunkelbraunen sechsseitigen Säulen mit 12 At. HO.

Die Lösung des rothen Blutlaugensalzes gibt mit den meisten schweren Metallsalzen unlösliche Niederschläge, Ferridcyanmetalle, die wegen ihrer eigenthümlichen Färbungen häufig zur Ausmittlung gewisser Metalle dienen können; so ist

das Ferridcyan-Kobalt:		rothbraun	das Ferridcyan-Quecksilber:		gelb
„	„ Kupfer:	gelbbraun	„	„ Silber:	pomeranzengelb
„	„ Eisen:	blau	„	„ Zinn:	weiss.

Nitroprussidverbindungen (als Anhang zu dem Ferro- und Ferridcyan).

Playfair hat durch Behandlung von Ferro- oder von Ferrid-Cyankalium mit verdünnter Salpetersäure eine neue Säure entdeckt, welche Nitroprussin-H-Säure genannt wurde, ihre Salze heissen Nitroprusside.

Darstellung. Uebergiesst man 2 At. gepulvertes Ferrocyankalium auf einmal mit 5 At. käuflicher Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Volum Wasser vermischt ist, so löst sich das Salz mit kaffeebrauner Farbe unter Entwicklung von NO^2, N, Cy, CyH und Cyansäuredampf; die Lösung setzt beim Abdampfen zuerst Salpeter, dann häufig auch Oxamid ab, und enthält Ferridcyankalium und Nitroprussidkalium; sie wird im Wasserbad erhalten, bis FeO-Salze nicht mehr blau, sondern schieferfarben gefällt werden, d. h. bis alles Ferridcyankalium verschwunden ist; beim Abkühlen schiesst wieder Salpeter an. Die Mutterlauge wird mit CO^2NaO neutralisirt, aufgekocht, der entstandene braune Niederschlag abfiltrirt, und das rubinrothe Filtrat zur Krystallisation abgedunstet. Zuerst schiessen wieder NO^5KO und NO^5NaO an, später erscheinen rubin-

rothe Säulen von Nitroprussidnatrium, aus welchem leicht die übrigen Nitroprusside gewonnen werden können.

Die Nitroprusside sind von allen anderen Substanzen leicht zu unterscheiden. Die meisten sind rubinroth gefärbt (wie Ferridcyankalium) und mit derselben Farbe in Wasser löslich; ihre wässerige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt; die löslichen krystallisiren leicht; folgende Nitroprussidmetalle sind in Wasser unlöslich: die Cu-, Ni-, Co-, Fe-, Zn-, Ag-Verbindung.

Der Hauptcharakter der Nitroprusside liegt in ihrem Verhalten zu löslichen Schwefelmetallen, indem dieselben dadurch sogleich so intensiv purpurn oder blau gefärbt werden, dass Playfair die Nitroprusside für das empfindlichste Reagens auf letztere erklärt.

Die Nitroprussidwasserstoffsäure erhält man durch Zersetzung des Nitroprussidsilbers mit Salzsäure als stark saure dunkelrothe Flüssigkeit, die sich jedoch bald zersetzt unter Abscheidung von Eisenoxyd, Bildung von CyH und einem löslichen Eisenoxydsalze. Im luftleeren Raum verdunstet liefert sie zerfliessliche Krystalle, die dunkelroth und leicht löslich sind. Ihre Formel ist höchst wahrscheinlich $Fe^2Cy^5NO + 2H$ (wonach $^1/_6$ des Cyans durch NO ersetzt wäre). Die Nitroprusside sind dann $Fe^2Cy^5NO + 2M$. Wir wollen nur einige derselben kurz anführen: Nitroprussidkalium $Fe^2Cy^5NO + 2K$ ist sehr leicht löslich, daher schwer krystallisirbar. Die entsprechende Na-Verbindung sieht dem rothen Blutlaugensalz sehr ähnlich. Nitroprussidkupfer ist grün, Nitroprussideisen lachsfarben; die Zn-Verbindung blass röthlich. Aetzende Alkalien verändern die rothe Farbe der löslichen Nitroprusside in Orange; beim Kochen damit zerfallen die letzteren in N, Fe^2O^3, Ferrocyanmetall und salpetrigsaures Salz. — Die oben gegebene verhältnissmässig einfache Formel der Nitroprusside ist von Kyd gegeben; Gerhardt hat für die Säure $Fe^2Cy^5NO^2 + 2H$ vorgeschlagen, Playfair selbst eine sehr verwickelte Formel ($Fe^5Cy^{12}N^3O^3 + 5H$).

Die Verbindungen der übrigen Cyanmetalle, die noch die Rolle von Haloiden übernehmen können, und namentlich mit H eigenthümliche, deutliche Säuren liefern, sind weit weniger genau erforscht als die Ferro- und Ferrid-Cyanreihe. Wahrscheinlich bilden auch sie, wenigstens theilweise, zweierlei Haloide, nach Analogie des Eisens; doch ist bis jetzt gewöhnlich nur die eine beider Reihen etwas näher untersucht.

So hat z. B. Zwenger die Kobaltidcyanreihe kennen gelehrt, deren Schema folgendes ist:

Kobaltidcyan	$= Cy^6Co^2$ (dreibasisches Radikal Ckdy).
Kobaltidblausäure	$= Cy^6Co^2 + 3H$.
Kobaltidcyankalium	$= Cy^6Co^2 + 3K$.
Kobaltidcyannatrium	$= Cy^6Co^2 + 3Na + 4aq$.

Die Kobaltblausäure (Kobaltidcyanwasserstoffsäure) bildet farblose glänzende Nadeln von stark saurem Geschmack, zerlegt mit Leichtigkeit die kohlensauren Alkalien, und löst schon bei gewöhnlicher Temperatur Eisen oder Zink unter H-Gasentwicklung auf. Zum Wasser hat sie grosse Verwandtschaft und zerfliesst an der Luft. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Durch Kochen erleidet sie kaum eine Veränderung. Beim Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure wird sie ebenfalls nicht zersetzt;

sie ist also eine sehr beständige Säure. Nach Zwenger's Versuchen ist sie völlig ungiftig, obgleich sie so sehr löslich ist; es kann demzufolge kaum Blausäure in ihr als vorhanden angenommen werden.

Von der Bildung von Kobaltidcyankalium wird bei der quantitativen Trennungsweise des Nickels vom Kobalt nach Liebig Vortheil gezogen. Cyannickel und Cyankobalt lösen sich nämlich beide in Cyankaliumlösung. Durch Säuren wird aus dieser Lösung nur das Cyannickel, aber nicht das Cyankobalt ausgefällt; doch kann auch Kobaltidcyannickel mit niederfallen, welches aber durch wässeriges Kali in Kobaltidcyankalium und in Nickeloxydulhydrat zerlegt werden kann. Die Kautelen bei der Ausführung dieser Scheidung, welche sich namentlich nach dem Mengenverhältniss zwischen Kobalt und Nickel modificiren, gehören in die specielle Analytik.

Noch existiren wahrscheinlich Chromid-, Manganid- und Platinid-Cyanverbindungen. Die Platindoppelcyanüre sind zum Theil durch die prachtvollsten Farben und durch die optischen Verhältnisse ihrer Krystalle ausgezeichnet. So krystallisirt das Cyanplatinmagnium in rothen Säulen, welche einen prächtig grünen Metallglanz zeigen; das Cyanplatinkalium bildet blassgelbe Nadeln, die bei auf die Axe auffallendem Lichte schön blau erscheinen. — Eine Platinblausäure von der Zusammensetzung $PtCy^2 + H$ krystallisirt in blauschwarzen oder goldglänzenden Säulen, zerlegt kohlensaure Salze, gibt mit NH^3-Gas gelbes Platincyanammonium etc. Quadrat. Die Zusammensetzung der Platindoppelcyanüre ist häufig eine sehr complicirte und scheint auf das Vorhandenseyn mehrerer Platincyanradikale hinzudeuten.

Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle).

Man stellt die Rhodanmetalle dadurch dar, dass man Cyankalium oder Ferrocyankalium mit Schwefel gelinde glüht, oder aber durch Glühen der zur Darstellung der Blutlauge nöthigen Materialien mit Schwefel. Einige Cyanmetalle kann man auch durch Behandlung mit mehrfach geschwefelten Alkalimetallen in Rhodansalze überführen.

Sie sind meist in Wasser und Weingeist leicht löslich, geben mit Eisenoxydsalzen blutrothe Färbungen, und mit Kupferoxydul-, Quecksilberoxydul-, Silberoxyd- und Goldoxydsalzen weisse Niederschläge.

Das Rhodankalium ($C^2NS^2 + K$) krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt dem Salpeter ähnlich und scheint selbst in grösseren Gaben nicht giftig zu wirken (im Gegensatz zu früheren Angaben), aber doch die Thätigkeit des Rückenmarks sehr herabzustimmen. Es geht, selbst in sehr geringen Mengen dargereicht, in Harn über. — Durch Chlor wird das in's Schmelzen gebrachte Rhodankalium in Chlorkalium und das sogenannte Mellon verwandelt, wobei zugleich Chlorschwefel und Chlorcyan sich entwickeln. Wird das Chlor durch eine wässerige Lösung von Rhodankalium geleitet, so fällt das Pseudorhodan (siehe Seite 520) nieder; dasselbe entsteht durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf jene Lösung. Wird Rhodankalium mit Antimonchlorid erhitzt, so entstehen Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff und Mellonkalium.

Die vortheilhafteste Darstellungsweise des Rhodankaliums ist wohl die von Liebig empfohlene. Nach ihr werden 46 Th. (1 At.) geröstetes Blutlaugensalz, 17 Th. (1 At.) $\dot{C}KO$ und 32 Th. (8 At.) Schwefel erhitzt, bis die Masse ruhig und klar fliesst,

und zuletzt gelinde geglüht, um das gebildete S^2O^2KO zu zerstören. Die schwarze Masse wird noch weich aus dem Tiegel genommen (weil sie sonst sehr fest anheftet), nach dem Erkalten mit Weingeist ausgekocht und filtrirt. Auf dem Filter bleiben FeS^2 und SO^3KO (kein CO^2KO und kein Mellonkalium); das wasserhelle Filtrat liefert Krystalle von reinem CyS^2K.

Das Rhodanammonium ($C^2NS^2+NH^4$) bereitet man durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Rhodankalium mit Salmiak und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist. Auch durch Behandlung von Cyanammonium mit den höheren Schweflungsstufen des Schwefelammoniums entsteht Schwefelcyanammonium, worauf Liebig eine Methode zur Nachweisung von Blausäure gründete s. S. 519. (Nach Rochleder ist im Caffein Cyan enthalten, indem es mit Schwefelammonium Rhodanammonium liefert.)

Es krystallisirt in farblosen, zerfliessenden Blättern, schmilzt bei 145^0, zersetzt sich bei 165^0 und hinterlässt zuletzt bei genügender Erhitzung gelbes, durchsichtiges Mellon; wird nicht hinreichend erhitzt, so bleibt das Mellon mit wechselnden Mengen von Ammoniak zurück, wo es Melam heisst. Nach Völckel besteht der Rückstand von der Destillation des Rhodanammoniums aus Poliên $C^6N^6H^6$, welches nach Liebig mit Melam identisch ist (siehe letzteres); seiner Erzeugung sollen eine Reihe von Zwischenprodukten vorangehen, deren Bildung und Zersetzung an gewisse Temperatur gerade gebunden sey, so das

Alphensulfid . . $C^{10}H^{10}N^{10}S^2$
Phelensulfid . . $C^{12}H^{12}N^{12}S^2$
Argensulfid . . $C^{16}H^{16}N^{16}S^2$, und andere.

Von allen diesen Materien ist erst näher zu ermitteln, ob sie nicht blosse Gemenge darstellen vgl. S. 519.

Die Rhodanüre der alkalischen Erdmetalle sind farblose, an der Luft zerfliessliche Salze. Wie ein Rhodankalium, so ist von Berzelius auch ein Selencyankalium erhalten worden; aus seiner wässerigen Lösung fällen Säuren und Salze mit schwächeren Basen (z. B. schwefelsaures Eisenoxyd) einen rothen Körper (Selen).

Das Selencyankalium $CySe^2K$ ist dem Rhodankalium höchst analog, krystallisirt in zerfliessenden Nadeln und reagirt stark alkalisch. Seine Lösung gibt mit Silbersalzen einen weissen, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen erhält man wegen der raschen Zersetzung gewöhnlich keine rothe Färbung durch die Selenblausäure und Selencyanmetalle, doch ist diese Färbung bis jetzt einmal (durch Zufall) von Crookes beobachtet worden.

F. Cyan mit den Alkoholradikalen.

Cyanäthyl wird bereitet, indem man gleiche Theile Cyankalium und schwefelsaures Aethyloxydkali destillirt. Es ist eine farblose, durchdringend nach Knoblauch riechende Flüssigkeit, die bei 82^0 siedet und sehr giftig ist. Durch Alkalien wird es nicht zerlegt, wohl aber durch Quecksilberoxyd. Es ist wohl mit Metacetonitril identisch, gerade wie das Cyanmethyl mit dem Acetonitril übereinkommt (s. Seite 363).

Rhodanmethyl wird durch Destillation von Rhodankalium mit schwefelsaurem Methyloxydkalk dargestellt und ist eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem Knoblauchgeruch, schwerer als Wasser, in welchem sich wenig davon

löst; dagegen mischt es sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Sein Siedpunkt ist bei 132⁰.

Das Rhodanäthyl, wie das Rhodanmethyl liefern durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure Aethyl- und Methylunterschwefelsäure, eine Zersetzung, die dadurch besonderes Interesse gewährt, dass hier durch Einwirkung eines N-haltigen Körpers auf eine N-haltige Substanz eine stickstofffreie Säure entsteht (Muspratt). Folgende Gleichung erklärt diesen Vorgang:

$$\underbrace{(C^2NS^2 + C^4H^5)}_{\text{Rhodanäthyl}} + 5NO^5 = \underbrace{(C^4H^5S^2O^5)}_{\text{Aethylunterschwefelsäure.}} + 4\,NO^2 + 2\,NO^4 + 2\,CO^2$$

Wird das Cyanäthyl mit Kalium behandelt, so erzeugt sich ein Gas, welches anfangs als Methyl (Radikal des Holzgeistes), nachher als Aethylwasserstoff C^4H^6 angesehen wurde, und es bleibt eine zähe, gelbliche Masse zurück, in der sich merkwürdigerweise eine organische Basis vorfindet. Diese hat die Zusammensetzung des Cyanäthyls, aber durchaus die Eigenschaften eines Alkaloids, indem sie sich in allen Säuren mit Leichtigkeit löst, damit in Wasser und Alkohol lösliche, theilweise schön krystallisirende Salze liefert, und daraus durch Kali, Ammoniak und kohlensaure Alkalien unverändert gefällt wird. Frankland und Kolbe haben sie, um an ihre Abstammung zu erinnern, Kyanäthin genannt. Ihr Aequivalent ist das dreifache von dem des Cyanäthyls. Sie ist weiss, geschmacklos, flüchtig, und siedet bei 280⁰; in Wasser löst sie sich wenig; in Alkohol sehr leicht, und reagirt in der Lösung deutlich alkalisch. Die Art, wie sie aus Cyanäthyl ihren Ursprung nimmt, ist noch nicht vollständig aufgeklärt.

Von der Cyansäure haben wir schon Seite 511 angegeben, dass ihr Dampf in Alkohol eingeleitet den Aether einer neuen Säure, der Allophansäure, erzeugt. Dagegen hat Wurtz durch Destillation von CyO KO mit ätherschwefelsaurem Kali den cyanursauren Aether dargestellt; nach ihm entsteht daneben gleichzeitig auch cyansaurer Aether, über welchen S. 517 die abweichenden Erfahrungen von Limpricht beigebracht worden sind.

Das cyansaure Aethyloxyd ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von stark zu Thränen reizendem Geruch und leichter als Wasser. Wir haben schon S. 510 angeführt, dass dieser Aether mit Ammoniakflüssigkeit versetzt beim Abdampfen einen (in schönen Prismen krystallisirenden, schmelzbaren, in Wasser und Alkohol löslichen, beim Kochen mit Kalilauge NH^3 entwickelnden) gepaarten Harnstoff liefert, der isomer ist mit demjenigen Körper, welcher aus CyO Methyloxyd durch Wasser entsteht.

Das CyO Methyloxyd, durch Destillation von methylschwefelsaurem Kali mit CyO KO bereitet, ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit. Neben ihm erzeugt sich nach Wurtz noch das cyanursaure Methyloxyd (3 CyO + 3 MeO), welches in kleinen farblosen, bei 140⁰ schmelzenden, bei 295⁰ verdampfenden Krystallen sublimirt. — Auch ein cyansaures Amyloxyd ist dargestellt.

Chlorcyan erzeugt aus Aethylalkohol neben Urethan und Salmiak noch kohlensaures Aethyloxyd; aus Holzgeist: Urethylan, Salmiak und CO^2 MeO. Wurtz.

G. Cyan mit den Alkaloiden.

Die interessanten Verbindungen des Cyans mit einigen Alkaloiden sind schon bei dem Anilin Seite 384 und beim Hydrocyanharmalin Seite 406

erörtert worden. Dollfuss hat die Verbindungen mehrerer Alkaloide mit Rhodanwasserstoffsäure zur Bestimmung ihres Atomgewichtes benützt, indem er ein genau bekanntes Gewicht von schwefelblausaurem Alkaloid in Wasser löste, das mit etwas Salpetersäure angesäuert war, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd daraus Rhodansilber fällte, dieses trocknete und wog.

Ueberdiess hat Dollfuss nachgewiesen, dass auch die Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure mit Alkaloiden, z. B. Chinin, krystallinische Salze zu liefern vermag.

H. Mellon C^6N^4 (Liebig)

Das Mellon (auch Melon genannt, bei welcher Schreibart man den Namen von μελι, Honig, in Bezug auf seine gelbe Farbe ableiten könnte), ein Zersetzungsprodukt gewisser Rhodanverbindungen, ist nach Liebig ein binäres, dem Cyan analoges, Radikal C^6N^4, das mit H und Metallen in ähnlicher Weise wie Cyan und Rhodan Verbindungen eingeht. (Nach Völckel, sowie nach Laurent und Gerhardt soll es noch H enthalten, etwa im folgenden Verhältniss: $C^{12}H^3N^9$; siehe weiter unten.)

Man erhält es beim gelinden Glühen des Pseudorhodans (siehe S. 520), des Rhodanquecksilbers und mehrerer in die Mellonreihe gehöriger Materien, wie des Melams, Ammelins etc. bei abgeschlossener Luft. Ausserdem auch aus Jod- und Brom-Cyanammoniak nach Bineau, so dass also nicht nothwendig Schwefel in den es liefernden Substanzen vorhanden seyn muss. Diese Methoden liefern aber meist nur rohes Mellon, während man dasselbe am zweckmässigsten rein darstellt, wenn man Quecksilbermellonür so lange in einer Retorte glüht, bis das sich entwickelnde Gemenge von N-Gas und Cyangas zu 3/4 von Kalilauge absorbirt wird (Liebig). Beim Erhitzen von Rhodankalium mit Antimonchlorid bildet sich Mellonkalium nach folgender Formel:

$$4\,(C^2NS^2K) + SbCl^3 = C^6N^4K + 2\,CS^2 + SbS^4 + 3\,ClK.$$

Das reine Mellon ist ein citronengelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, das in Wasser, Alkohol und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unlöslich ist, sich in Salpetersäure [1]) oder Alkalien unter Zersetzung auflöst, und in starker Glühhitze in Cyangas und N-Gas zerfällt ($C^6N^4 = 3\,Cy + N$). Liebig bewies die Abwesenheit von H im Mellon dadurch, dass er es aus durchaus H-freien Materialen, z. B. geröstetem Blutlaugensalz und Schwefel darstellte.

Die Mellonwasserstoffsäure ($C^6N^4 + H$) oder das Hydromellon gewinnt man nach Leop. Gmelin durch Zersetzung einer concentrirten Lösung von Mellonkalium mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure als einen weisslichen, gallertigen Niederschlag, der zu einem weissen abfärbenden Pulver austrocknet, das häufig noch etwas Kali oder Kalium einschliesst. Die Säure ist geschmack- und geruchlos, in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich; die Lösung reagirt schwach sauer, bildet mit den Metalloxyden die Mellonmetalle und Wasser, und treibt die CO^2 aus den kohlensauren Salzen, beim Erhitzen auch Jod und Brom aus deren Metallverbindungen aus. In starker Salpetersäure sowie in Vitriolöl löst sie sich vollständig, und wird daraus durch Wasser milchig gefällt. In Weingeist, Aether und Oelen ist sie unlöslich.

Nur die Mellonalkalimetalle sind in Wasser löslich; die Mellonüre der alkalischen Erdmetalle sowie der schweren Metalle sind darin unlöslich.

[1]) Durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt sich das Melon in Cyanylsäure (siehe S. 517) und Ammoniak; ausserdem entwickelt sich ein Gas, wahrscheinlich N und CO^2.

Das Mellonkalium bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Rhodankaliums, wo es grösstentheils in dem vom kalten Wasser nicht gelösten Rückstande sich vorfindet, und daraus durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann. Wenn man geröstetes Blutlaugensalz mit Schwefel schmilzt, so entsteht in der ersten Periode Rhodankalium unter Abscheidung von Eisencyanür, in der zweiten Rhodaneisen, in der dritten endlich (und zwar in der Glühhitze) entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, es bildet sich Schwefeleisen und in der geschmolzenen Masse hat man jetzt Mellonkalium (Liebig).

Durch Glühen von Rhodankalium, Eintragen von Melam in die schmelzende Masse und so lange fortgesetztes Schmelzen, bis sich kein Ammoniak, Schwefelkohlenstoff oder SH mehr entwickelt, erhält man eine Masse, die in Wasser gelöst und mit Alkohol vermischt zu einem Brei feiner Krystalle von Mellonkalium gesteht; durch Auswaschen mit Weingeist wird daraus das noch anwesende Rhodankalium entfernt, worauf man den Rückstand in Wasser löst und mit Thierkohle behandelt, um das Mellonkalium in einer neuen Krystallisation blendend weiss zu gewinnen.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, und krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln. Die Krystalle enthalten 5 At. HO, verwittern an der Luft, sind neutral, unlöslich in Alkohol und von sehr bitterem Geschmack.

Cyamelursäure. Wird ein Theil Mellonkalium[1] mit 10 Th. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Th. Wasser längere Zeit im Kochen erhalten, so scheiden sich unter starker NH^3-Entwicklung zuletzt Krystallnadeln aus. Werden dieselben auf Asbest gesammelt, mit Kalilauge und Alkohol gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich beim Erkalten oft einen halben Zoll lange farblose Prismen aus, welche aus dem Kalisalz einer dreibasischen Säure bestehen, der Cyamelursäure. Dieses Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt laugenartig, dann bitter kratzend, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Seine Lösung fällt die Lösungen der Erden und schwerer Metalloxyde. Henneberg.

Die Cyamelursäure hat die Formel $C^{12}HN^7O^3 + 3\,HO$; sie wird aus ihren Salzen durch stärkere Mineralsäuren als weisses Pulver abgeschieden, ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in kochendem löslich; sie röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus. Ihre Alkalisalze sind alle in Wasser leicht löslich und liefern nadelförmige Krystalle. Die Bildung der Cyamelursäure kann man sich in nachstehender Weise verdeutlichen:

$$\begin{array}{llll} 3\,(C^6N^4K) + 11\,HO + KO = & C^{12}HN^7O^3 + & 3\,KO & (\text{Cyam}\overline{\text{el}}\text{ur}\dot{K}) \\ & + C^2\,H\quad O^3 + & KO & (\overline{F}KO) \\ & + C^4H^3N^3O^2 & & (\text{Ammelid}) \\ & \quad N^6H^2 & & (2\ \text{Ammoniak}). \end{array}$$

Uebrigens hat Gerhardt der Cyamelursäure eine andere Formel gegeben, wie er auch nach seinen neuesten Angaben auf dem H-Gehalt des Mellons etc. beharrt.

Das Mellonkupfer ist papageygrün, das Mellon-Blei, -Quecksilber und -Silber weiss; das Eisenmellonür ebenfalls weiss, das Eisenmellonid dunkelgelb; Mellonquecksilber (Mellonür und Mellonid) weiss, und ebenfalls unlöslich.

Melam (Mellam) $2\,C^6N^4 + 3\,NH^3$?

Diese eigenthümliche Substanz wird durch die trockene Destillation von Rhodanammonium bei gelinder Hitze, und ebenso durch Erhitzen von Rhodankalium und Salmiak gewonnen; im letzteren Falle entfernt man durch Wasser das gleich-

zeitig gebildete Chlorkalium. Die Reinigung erfolgt dadurch, dass man das rohe Melam mit nicht zu starker Kalilösung kocht, bis der grössere Theil aufgelöst ist, wo dann beim Abkühlen das reine Melam sich abscheidet (Liebig).

Es stellt im gereinigten Zustande ein weisses körniges Pulver dar, das nicht krystallinisch ist, und sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Beim längeren Kochen mit Kalilauge wird es zerstört, indem Melamin und Ammelin (siehe später) entstehen. Durch Vitriolöl und ebenso durch starke Salpetersäure (in der Kälte) zerfällt es in Ammoniak und Ammelid.

Das Melam lässt sich als eine Verbindung von 2 At. Mellon mit 3 At. Ammoniak betrachten, in welche Materien es auch beim Erhitzen zerfällt. Völckel, sowie Laurent und Gerhardt, erklärten es für ein Gemenge von Mellon, Poliên (siehe Seite 519) oder Zersetzungsprodukten des letzteren, welche Angaben Liebig als unrichtig nachwies. Das Poliên scheint nach Liebig im reinen Zustande identisch mit reinem Melam zu seyn.

Durch Behandlung mit Mineralsäuren sowie mit fixen Alkalien in der Wärme liefert das Melam mehrere höchst merkwürdige Körper, die wir jetzt beschreiben wollen.

1. Melamin $C^6N^6H^6$

erzeugt sich, wenn man das Melam in wässerigem Kali unter fortwährendem Sieden löst und dann zur Krystallisation abdampft. Liebig.

Es stellt grosse farblose Octaëder dar, die luftbeständig sind, beim Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und später in Ammoniakgas und Mellon zerfallen:

$$C^6N^6H^6 = C^6N^4 + 2\ NH^3.$$

Es könnte demnach als ein mit Ammoniak gepaartes Mellon angenommen werden, das aber das NH^3 eigenthümlich gebunden enthielte, indem es durch heisse Kalilauge kein Ammoniak entwickeln lässt. Aus Mellon und NH^3 lässt es sich nicht künstlich zusammensetzen. Auch nach dem Schmelzen des Cyanamids geht zuweilen beim Erstarren dieses in Melamin über, welches daher Cloez als Cyanuramid 3 Cy + 3 NH^2 ansieht. Es enthält geradezu die verdreifachte Atomzahl des Cyanamids (Cy + NH^2). Bei der Einwirkung von festem Chlorcyan auf Ammoniak erzeugt sich ebenfalls ein Gemenge von Melamin und Salmiak. — In kaltem Wasser löst es sich schwer, leicht in kochendem, nicht in Alkohol und Aether. Sein Geschmack ist schwach bitter.

Es spielt ganz die Rolle eines Alkaloids, indem es mit allen Säuren Salze bildet, aus Ammoniaksalzen die Basis austreibt, auch manche schwere Metalloxyde aus ihren Salzen ausfällt. Die Melaminsalze sind in Wasser löslich, schwach sauer reagirend, und in der Mehrzahl krystallisirbar. — Bei längerem Kochen mit Salpetersäure zerfällt das Melamin in Ammoniak und Ammelin, nachher in Ammelid, und nach sehr langem Kochen in Cyanursäure. Knapp. —

2. Ammelin $C^6H^5N^5O^2$

entsteht beim Kochen von Melam mit verdünnten Mineralsäuren oder (aber neben Melamin) mit Kalilauge. Von dem Melamin lässt es sich dadurch trennen, dass der grösste Theil von diesem beim Erkalten auskrystallisirt, und dass dann aus der Mutterlauge durch Essigsäure das Ammelin niedergeschlagen werden kann.

Es ist ein weisses, seideglänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether; beim Erhitzen zerfällt es in Ammoniak, Mellon und einen dritten Körper (Cyanursäure nach Laurent); durch Vitriolöl zerlegt es sich in Ammoniak und Ammelid, ebenso durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Es verhält sich gegen starke Säuren als eine schwache Basis, die sich aber in Essigsäure nicht löst (Hauptunterschied von Melamin), und Ammoniaksalze nicht zu zerlegen vermag. Seine Salze sind meist krystallisirbar und werden durch Wasser theilweise zersetzt. Auch mit einigen Salzen, z. B. NO^5AgO kann sich das Ammelin verbinden (Liebig).

3. Ammelid $C^{12}H^9N^9O^6$.

Wird beim Auflösen von Melam, Melamin oder Ammelin in Vitriolöl oder starker Salpetersäure gebildet, und aus der Lösung durch Zusatz von Weingeist oder kohlensaures Kali gefällt.

Es ist ein glänzend weisses Pulver, neutral reagirend wie Melamin und Ammelin, in Wasser und Weingeist unlöslich. Durch stärkere Mineralsäuren wird es gelöst, aber es ist zweifelhaft, ob es damit irgend ächte Salze bildet; jedenfalls kann diesen Verbindungen durch Wasser oder Weingeist sämmtliche Säure entzogen werden. Liebig. Mit Silberoxyd liefert es eine weisse Verbindung (Knapp). Durch Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sowohl das Ammelid als das Ammelin in Ammoniak und cyansaures Kali.

$$C^{12}H^9N^9O^6 + 6\ KO = 6\ (CyOKO) \text{ und } 3\ NH^3.$$

Von diesen drei merkwürdigen Umsetzungsprodukten des indifferenten Melams ist das Melamin die stärkste, das Ammelid die schwächste Basis, letzteres so schwach, dass es kaum noch als Alkaloid angesehen werden kann. Sie alle stehen mit Mellon, Melam, Cyanursäure in der innigsten Beziehung. Durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser oder Ammoniak können sie sich leicht in einander umwandeln. Gerhardt betrachtet sie als die Amide der Cyanursäure. Liebig stellte ihren Zusammenhang durch folgendes Schema dar, in welchem Id = NH [1]) (Imid) ist;

Cyanursäure	$Cy^6O^6\ H^6$
Melamin	$Cy^6\ Id^6H^6$
Ammelin	$Cy^6O^2Id^4H^6$
Ammelid	$Cy^6O^3Id^3H^6$
Cyanursäure	$Cy^6O^3\ O^3H^6$

Der Anblick dieser Formeln zeigt, dass das Melamin, Ammelin und Ammelid Repräsentanten der Cyanursäure sind, und dass ihr allmähliger Uebergang in diese Säure in einem Austreten von NH und einem Ersatze desselben durch O beruhen. Liebig und Wöhler haben ein neues Zersetzungsprodukt des Harnstoffs kennen gelehrt, das sich ebenfalls in diese Reihe einschalten lässt und aus $Cy^6O^4Id^2H^6$ zusammengesetzt betrachten lässt. Man hat es Mellanurensäure genannt. Die Seite 537 beschriebene Cyamelursäure lässt sich nach Henneberg's Formel ebenfalls hier einschalten; sie wäre das Glied: $Cy^6IdO^5H^6$, wenn man sich eine gewisse Menge HO hinzudenkt.

---

1) N ist hier = $^1/_2$ Aeq. N und H = $^1/_2$ Aeq. H genommen. Alle in den hier gegebenen Formeln gebrauchten Symbole bedeuten Atome im Sinne der Volumtheorie. Liebig.

Man erhält dieses Produkt bei sehr langsamem Erhitzen des Harnstoffs, wo es in einer gewissen Periode neben Cyanursäure auftritt; letztere wird durch Auskochen mit Wasser weggenommen. Es ist ein kreideähnliches, weisses Pulver, das beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak und Cyanursäure zerfällt. —

Noch bleibt uns als eine Schwefelverbindung des Mellons zu betrachten übrig: die Schwefelmellonwasserstoffsäure oder das Hydrothionmellon $C^6N^4S^4H^4$.

Diese von Jamieson entdeckte merkwürdige Säure wird nach folgender umständlichen Methode rein dargestellt: Pseudorhodan wird in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfhydrat (SK + SH) so lange eingetragen, bis sich selbst beim Sieden nichts mehr davon löst; die filtrirte Flüssigkeit dann noch 12 Stunden kochend erhalten und nach dem Erkalten mit Essigsäure neutralisirt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird hierauf mit Ammoniak digerirt, welches das Hydrothionmellon löst, und den mit niedergefallenen Schwefel grösstentheils ungelöst zurücklässt. Die abermals filtrirte Lösung wird nun an einem warmen Orte so lange stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf man sie mit Thierkohle solange kocht, bis Mineralsäuren mit einer Probe der Flüssigkeit einen rein weissen Niederschlag geben; ist dieses Zeichen vorhanden, so fällt man dann das ganze Filtrat durch eine Mineralsäure.

Die völlig reine Säure schiesst aus ihrer Lösung in kochendem Wasser in farblosen feinen Nadeln an, welche geschmacklos, geruchlos und in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Sie röthet Lackmus schwach. Beim Erhitzen über 145° zerfällt sie in SH und Mellon; mit heisser Schwefelsäure entsteht aus ihr Cyanursäure neben Schwefelwasserstoff.

Ihre Salze enthalten 1 At. Metall, welches 1 At. H der Säure vertritt, z. B. Schwefelmellonkalium $= C^6N^4S^4H^3 + K$. Ihre Alkalisalze sind farblos, in Wasser und Alkohol löslich, und bilden schöne bestimmbare Krystalle; ebenso ihre Verbindungen mit den alkalischen Erden. Das Schwefelmellonsilber ist weiss und unlöslich in Wasser.

Vielleicht existirt auch ein Mellon der Anilinreihe, das sich aus Melanilin dürfte darstellen lassen (Hofmann). Wenn man Melanilin zwischen 150 und 170° erhitzt, so entwickeln sich Ammoniak und Anilin, und der Rückstand, welcher gelblich, harzartig, unlöslich in Wasser und schwer löslich in Weingeist ist, lässt sich betrachten als eine Verbindung von Anilinmellon

$$(C^6N^4 + C^{12}H^4)$$

und 3 At. Anilin. Das Anilomellon von Laurent besteht aus

$$\underbrace{(C^6N^4 + C^{12}H^4)}_{\text{Anilinmellon}} + \underbrace{C^{12}H^7N}_{\text{Anilin}}.$$

Wird das Rhodananilin der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Schwefelammonium und ein Carbanilid, in welchem der O durch Schwefel vertreten ist (Sulphocarbanilid) vgl. Seite 386. Wahrscheinlich werden daneben noch Mellon und Melam erzeugt.

Nachträge.

Während des Druckes der letzten Bogen des vorliegenden Werkes wurden einige interessante Arbeiten veröffentlicht, deren Hauptergebnisse als Zusätze zu dem im Texte Gegebenen in Folgendem sich zusammenfassen lassen:

1. Das Propion (Keton der Propionsäure).

Zusatz zu Seite 175 und 148.

Einige Chemiker hatten das von Frémy durch die trockene Destillation von mehreren Kohlenhydraten (Zucker, Gummi, Stärkmehl) mit Kalkhydrat erhaltene Metaceton für das Aceton (Keton) der Metacetonsäure gehalten; allein die neuesten Forschungen haben diese Ansicht wenig wahrscheinlich gemacht und überhaupt dem sogen. Maceton eine ganz andere Deutung gegeben (vergl. S. 234).

Dagegen hat unlängst Morley durch Erhitzen des metacetonsauren (propionsauren) Baryts ein flüssiges Produkt gewonnen, welches nach seiner Entwässerung durch Chlorcalcium und seiner Rectification ein hellgelbes, bei 100^0 siedendes Fluidum von der Formel C^5H^5O darstellt. Seine Bildung erhellt aus nachstehender Gleichung: $(C^6H^5O^3 + BaO) = C^5H^5O + CO^2BaO$.

Es ist blassgelb, von angenehmem Geruch, leichter als Wasser und mit letzterem nicht mischbar. Diese Eigenschaft unterscheidet es wesentlich von dem Aceton im engeren Sinne (Keton der Essigsäure) und charakterisirt es als Abkömmling einer ächten fetten Säure. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss. Angezündet brennt es mit blauer Flamme.

Dieses ächte Propion ist das Mittelglied zwischen den Ketonen der Essigsäure und der But, zwischen denen seine Säure (Metacetonsäure) bekanntlich in der Mitte steht. Es stimmt hiemit auch sein Siedpunkt überein:

Aceton C^3H^3O siedet bei 56^0		
		Differenz 46^0
Propion C^5H^5O „ „ 100^0		
		Differenz 46^0
Butyron C^7H^7O „ „ 144^0		

Wird das Propion in kleinen Mengen zu rauchender Salpetersäure gesetzt, so bildet sich unter starker Entwicklung von rothen Dämpfen Metacetonsäure.

Das Keton der Ameisensäure (des niedersten Säureglieds in der Reihe $C^n H^n O^4$) ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. —

2. Dem Ammoniumoxyd entsprechende organische Basen.

Als zusätzliche Bemerkung zu den künstlich darstellbaren Alkaloiden, und zur Theorie der organischen Ammoniakabkömmlinge basischer Natur.

Wir haben schon Seite 223 der merkwürdigen Verbindung Stibmethylium Erwähnung gethan, welche sich analog dem hypothetischen Ammonium als ein zusammengesetztes Metall verhält, worin Antimon dem Stickstoff, und 4 At. Methyl den 4 At. H in dem Ammonium entsprechen.

Ganz vor Kurzem hat nun Hofmann eine Reihe von organischen Basen

entdeckt, welche mit den S. 378 beschriebenen Amid-, Imid- und Nitril-Basen nach ihrem Ursprunge im engsten Zusammenhange stehen und sich als organische Wiederholungen des Ammoniumoxyds (NH^4O) ansehen lassen. Es ist in ihnen ein Analogon des Ammoniums enthalten, welches in den meisten Beziehungen dem letzteren ganz parallel geht, mit dem Unterschiede, dass die H-Atome des NH^4 darin durch Aequivalente von binären organischen Radikalen (vornämlich Alkoholradikalen, also Kohlenwasserstoffen von der Formel $C^n H^{n+1}$) vertreten sind. Diese zusammengesetzten, N, C und H enthaltenden Metalle verbinden sich wie das Ammonium direkt mit den Salzbildern, mit den Sauerstoffsäuren dagegen natürlich nur im oxydirten Zustande.

Wir beschreiben nun zuerst ein Beispiel dieser organischen Wiederholungen des Ammoniums, nämlich das Tetraethylammonium, wornach es noch leichter gelingen dürfte, die Folgerungen aus diesem höchst merkwürdigen Funde recht klar zu machen.

Man gewinnt die Teträthylammonium-Verbindung mit Jod, d. h. die dem Ammoniumjodid

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. + J \text{ entsprechende Aethylverbindung: } N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + J,$$

indem man das Triäthylamin mit Jodäthyl auf 100° erwärmt

$$N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + J\,C^4H^5 = N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + J.$$

Die hierdurch gewonnene farblose krystallinische Jodverbindung ist wasserfrei, selbst in kaltem Wasser leicht löslich, geruchlos und neutral. In Alkohol ist sie ebenfalls löslich, aber nicht in Aether. Durch rasches Erhitzen zerlegt sie sich unter Rückbildung in Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in das Teträthylammoniumjodid umwandeln.

Durch Kali lässt sich selbst beim Erhitzen das Jod aus letzterem Jodid nicht entfernen; dagegen leicht durch Silberlösungen, deren Säuren dann mit dem neugebildeten Teträthylammoniumoxyd Salze bilden und als solche in Lösungen bleiben:

$$[N + 4\,(C^4H^5) + J] + NO^5AgO = [NO^5 + (N + 4\,(C^4H^5) + O] + JAg.$$

Die so gewonnenen Salzlösungen bleiben ganz neutral: digerirt man sie aber mit frisch gefälltem Silberoxyd, so werden sie schnell und stark alkalisch, indem dadurch das Oxydhydrat des zusammengesetzten Metalls (Teträthylammonium) in Freiheit gesetzt wird.

Das Teträthylammoniumoxyd verhält sich in jeder Hinsicht wie ein sehr energisches Alkali; es reagirt sehr stark alkalisch, schmeckt ätzend scharf (zugleich auch bitter), greift die Oberhaut an wie Kalilauge und verseift wie letzteres die Neutralfette. Es zerlegt wie Kali den Oxaläther in Oxalsäure und Alkohol, kann dem Kali bei der Trommer'schen Zuckerprobe substituirt werden und fällt die meisten schweren Metalloxyde aus ihren Lösungen in der Art der fixen Alka-

lien. Beim Abdampfen unter der Luftpumpe lässt sich diese neue Base trocken erhalten, scheint aber ebenso schwer zu krystallisiren als das Kalihydrat.

Unter Einfluss der Wärme zerfällt die wässrige Lösung des Teträthylammoniumoxyds in Wasser, ölbildendes Gas und Triäthylamin:

$$NC^{16}H^{20}O + HO = 2\ HO + C^{12}H^{15}N + C^4H^4.$$

Die meisten Salze des Teträthylammoniumoxyds sind krystallisirbar, aber äusserst löslich und gewöhnlich zerfliesslich. Durch Cl, Br, J lassen sich Substitute der Basis erzeugen, worin aber die basischen Eigenschaften erloschen sind. Cyansäure gibt mit der Basis eine Art von Harnstoff, der sich als gewöhnlicher Harnstoff betrachten lässt, worin 4 Aeq. H ersetzt sind durch 4 Aeq. Aethyl.

Die Versuche, in das Teträthylammonium noch mehr Aethyl (durch weitere Behandlung mit Jodäthyl, nach Analogie der Aethylirung der Amid-, Imid- und Nitriläthylbasen) einzuführen, ergaben ein völlig negatives Resultat, wie ja auch keine höhere H-Verbindung des Stickstoffs bekannt ist als das Ammonium.

Dem Teträthylammonium ganz entsprechend sind:

Das Methylotriäthylammonium	$N + 3\ C^4H^5 + C^2H^3$
„ Amylotriäthylammonium	$N + 3\ C^4H^5 + C^{10}H^{11}$
„ Tetramylammonium	$N + 4\ C^{10}H^{11}$
„ Tetramethylammonium	$N + 4\ C^2H^3$
„ Triäthylophenylammonium	$N + 3\ C^4H^5 + C^{12}H^5$.

Von allen diesen Analogen des Ammoniums sind jetzt schon die Oxydhydrate oder Salze (namentlich Jodide und Doppelsalze mit Platinchlorid) dargestellt.

Die Destillation einer ebenfalls von Hofmann dargestellten Basis (Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat!) liefert neben ölbildendem Gas und Wasser das interessante flüchtige Alkaloid: Methyläthylamylamin

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} NO + HO = 2\ HO + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} N + C^4H^4.$$

Diese Nitrilbase ist ein farbloses aromatisches Oel, welches bei 135⁰ siedet und mit den Säuren ähnliche Salze liefert wie das Diäthylamylamin.

Die dem Ammoniumoxyd entsprechenden im Vorstehenden beschriebenen Basen unterscheiden sich von den Amid-, Imid- und Nitrilbasen wesentlich dadurch, dass sie nicht ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen. Während also die aus NH^3 durch Substitution von Kohlenwasserstoffen hervorgehenden Alkaloide alle flüchtig, ja einige bei gewöhnlicher Temperatur schon gasförmig sind (wie Methylamin), so sind diejenigen Basen, welche dem Ammoniumoxyd (NH^4O) entsprechen, aus dessen Substitution entspringen, nicht mehr flüchtig, sondern werden dann in Nitrilbasen, Wasser und einen Kohlenwasserstoff $C^n\ H^n$ zersetzt. Es ist dieser Mangel an Flüchtigkeit in den Substituten des Ammoniumoxyds desshalb von besonderem Interesse, weil sie aus den flüchtigen Nitrilbasen erzeugt werden (durch Behandlung mit den Jodiden der Alkoholradikale, siehe oben) und weil auf diese Art ein Weg gebahnt scheint, zu der künstlichen Darstellung der nichtflüchtigen Pflanzenbasen. Es wird dieses um so wahrscheinlicher, weil jetzt schon manche der letzteren beim Erhitzen oder Behandeln mit kräftigen Agentien flüchtige Basen liefern (so das Chinolin, welches aus Chinin, Cinchonin, Strychnin und Pelosin erhalten werden

kann; das Methylamin, welches aus Morphin und Caffein gewonnen worden ist etc.). In der That liefert das Chinolin (S. 388) mit Jodmethyl eine Krystallmasse, welche das Jodid einer neuen Base enthält. Hofmann.

Die im Obigen enthaltenen ausgezeichneten Entdeckungen von Hofmann liefern eine sehr wichtige Stütze für die von Ampère und Berzelius aufgestellte Ammoniumtheorie, und wir haben hier ein nachdrückliches Beispiel davon, dass die unorganische Chemie aus den Ergebnissen der organischen noch bedeutenden Gewinn ziehen wird, ja dass überhaupt in einer idealen Chemie diese beiden Zweige der Wissenschaft auf das Innigste verbunden, als Ein untrennbares Ganzes erscheinen müssen.

Nimmt man überhaupt die oben aufgezählten Basen als organische Wiederholungen des Ammoniumoxyds an, so lassen sich folgerichtig alle Verbindungen der Haloide mit den Amid-, Imid- und Nitrilbasen damit in eine vollständige Uebereinstimmung bringen (Hofmann), wie wir an den äthylirten Basen schliesslich noch zeigen wollen:

Ammoniumjodid
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} N + J$$

Aethylammoniumjodid
(sonst jodwasserstoffsaures Aethylamin)
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N + J$$

Biäthylammoniumjodid
(sonst jodwasserstoffsaures Biäthylamin)
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N + J$$

Triäthylammoniumjodid
(sonst jodwasserstoffsaures Triäthylamin
$$\left.\begin{matrix}H\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N + J$$

Tetrăthylammoniumjodid
$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N + J$$

In ähnlicher Weise lassen sich auch die sauerstoffsauren Salze dieser äthylirten Basen betrachten, z. B.

salpetersaures Ammoniumoxyd $= NO^5 + NH^4O$

salpetersaures Aethylammoniumoxyd $= NO^5 + \begin{matrix}NH^3O\\C^4H^5\end{matrix}$

salpetersaures Diäthylammoniumoxyd $= NO^5 + \begin{matrix}NH^2O\\2\,C^4H^5\end{matrix}$

salpetersaures Triäthylammoniumoxyd $= NO^5 + \begin{matrix}NH\ O\\3\,C^4H^5\end{matrix}$

salpetersaures Tetrăthylammoniumoxyd $= NO^5 + N(4\,C^4H^5)O$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass für Jeden, der überhaupt in der unorganischen Chemie der Ammoniumtheorie huldigt, die eben vorgetragene Nomenklatur der organischen Ammoniakderivate die am meisten logische und consequente wäre, obgleich sie bis jetzt noch nicht in der Wissenschaft eingeführt ist. —

3. Eine neue Klasse von Aethern, die Doppeläther.

Chancel hat eine neue Reihe von combinirten neutralen Aethersalzen dargestellt, welche er Doppeläther nennt. Er erhielt sie durch die Destillation der Kalisalze zweier Aethersäuren mit einander. So bereitete er durch Destillation von gleichen Theilen oxaläthyläthersaurem Kali und methylschwefelsaurem Kali einen farblosen, flüssigen Doppeläther, dessen Eigenschaften zwischen denen des oxalsauren Methyläthers und des oxalsauren Aethyloxyds in der Mitte standen, so z. B. der Siedpunkt, die Dichtigkeit u. A. Siedendes Wasser löst denselben und zersetzt ihn in Kleesäure, Holzgeist und Aethylalkohol. Seine Analyse ergab $C^{10}H^8O^8$, d. h.

$$(C^2O^3 + C^4H^5O) + (C^2O^3 + C^2H^3O).$$

Auf ganz entsprechende Weise gewann er den Amyläthyloxaläther, und den Methylamyloxaläther ($2\,C^2O^3 + C^2H^3O + C^{10}H^{11}O$). — Als er xanthogensaures Kali (s. S. 199) mit wasserfreiem methylschwefelsauren Kali destillirte, so erzeugte sich eine stark ätherisch aber unangenehm riechende Flüssigkeit von zuckersüssem Geschmack und folgender Formel:

$$2\,CS^2 + C^4H^5O + C^2H^3O$$

d. h. schwefelkohlenstoffsaures Aethyloxyd gepaart mit schwefelkohlensaurem Methyloxyd. Während die Aetherkohlensäure mit Ammoniak das Urethan liefert, so erzeugt sich aus dem ebengenannten Doppeläther des Schwefelkohlenstoffs (CS^2):

a) Schwefelurethan $C^6H^7NO^2\underline{O}^2$, worin demnach die Hälfte des O im Urethan durch Schwefel vertreten ist. Es entsteht dieses Schwefelurethan aus dem schwefelkohlensauren Aethyloxyd.

b) Methylmercaptan (vergl. S. 200), d. h. $SC^2H^3 + SH$, welches aus dem schwefelkohlensauren Holzgeistäther ($CS^2 + C^2H^3O$) seinen Ursprung nimmt.

Das Schwefelurethan krystallisirt in schönen farblosen Säulen, welche bei 36° schmelzen, in Wasser, noch mehr in Alkohol und Aether löslich sind. Es ist in Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit dem sogen. Xanthogenamid von Debus, welches dieser Chemiker auf ganz andere Weise darstellte.

Das gewöhnliche Urethan selbst, das schon S. 358 als carbamidsaures Aethyloxyd betrachtet worden, lässt sich im Hinblicke auf seine Zersetzungsprodukte mit vielem Grunde als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure mit 1 At. Aethylamin ansehen, also als Bicarbonäthylamin (Wagner):

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^2\end{matrix}\right\} N + 2\,CO^2 = C^6H^7NO^4.$$

Es erklärt sich so seine Entstehung aus dem Kohlensäureäther, sowie aus dem Aethylalkohol unter Einfluss des Chlorcyan. Das Urethylan ist nach dieser Anschauungsweise: Bicarbonmethylamin. —

4. Die Uroxansäure $C^{10}H^7N^3O^{12} + 2\,HO$ und über die Konstitution der Harnsäure.

Wird Harnsäure mit einer concentrirten Kalilauge einige Tage hindurch bis nahe zum Sieden erhitzt, und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so entwickelt sich Ammoniak durch Zersetzung eines Theils der Harnsäure, deren anderer Theil aber unzersetzt bleibt. Auf dem zersetzten harnsauren Kali ist hiebei das Kalisalz einer neuen Säure, der Uroxansäure, entstanden nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C^{10}H^2N^4O^4}_{\text{Harnsäure}} + \underbrace{2\,HO + 4\,aq.}_{4\ \text{Wasser}} = \underbrace{C^{10}H^7N^3O^{12} + 2\,HO}_{\text{Uroxansäure}} + \underbrace{NH^3}_{\text{Ammoniak}}$$

Die Uroxansäure krystallisirt in farblosen durchsichtigen Tetraëdern, löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, aber unter Zerlegung und Entwicklung von CO^2. In Alkohol ist sie ganz unlöslich. In heisser Salpetersäure löst sie sich langsam, ohne Gasentwicklung, beim Erkalten entstehen wohlgebildete farblose Krystalle, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt. Beim Abdampfen ihrer salpetersauren Lösung bleibt ein weisser, durch kohlensaures Ammoniak sich nicht färbender Rückstand (Unterschied von der Harnsäure). Städeler. Man könnte die Uroxansäure betrachten als eine Verbindung des Amids der Ameisensäure mit Oxaminsäure $= (C^2HO^2 + NH^2) = (C^2O^3 + 2HO + C^2O^2NH^2)$, und es würde sich daraus erklären, warum bei der Bildung der Uroxansäure aus Harnsäure immer Ameisensäure, Oxalsäure und Ammoniak entstehen, indem nämlich ein Theil der Uroxansäure beim Erhitzen mit wässrigem Kali in diese Bestandtheile zerfällt. Von der Alloxansäure (S. 348) unterscheidet sich die Uroxansäure dadurch, dass sie die Elemente von 1 Aeq. ameisensaurem Ammoniumoxyd mehr enthält. Das uroxansaure Kali krystallisirt in grossen vierseitigen Tafeln, und löst sich ziemlich reichlich in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser.

Uroxil. Wird die Uroxansäure bis 130^0 erhitzt, so verwandelt sie sich unter bedeutender Volumsveränderung und Gewichtsabnahme in eine schwachgelbliche, hygroskopische Masse von der Formel $C^8H^7N^3O^8$, Uroxil, welche sich von dem S. 349 erwähnten Uramil nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. HO unterscheidet. Städeler.

Die Harnsäure, welche durch die Untersuchungen von Liebig und Wöhler wegen ihrer ausserordentlich zahlreichen Metamorphosen zu einem der interessantesten Körper für die theoretische Chemie geworden ist, besitzt offenbar eine sehr complicirte Zusammensetzung. Das Entstehen von Harnstoff und Alloxan bei ihrer Oxydation beweist, dass die ganze Menge von Stickstoff in ihr nicht auf gleiche Weise mit ihren übrigen Elementen verbunden ist; 2 Aeq. N, welche bei ihrer Zersetzung in den Harnstoff übergehen, befinden sich offenbar darin in einer andern Atomgruppe, als die beiden übrigen, welche im Alloxan zurückbleiben.

Durch noch so langes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird übrigens die Harnsäure nicht verändert, nicht gespalten, ihr Atomencomplex ist demnach weit beständiger als der der anderen gepaarten Säuren, namentlich der Hippursäure und der Gallensäure, welche beim Kochen mit jener Mineralsäure sich in stickstofffreie Säuren und stickstoffhaltige, dem Harnstoff nahestehende Verbindungen zerlegen. —

Sinnstörender Druckfehler.

Seite 317, Zeile 23 von oben lies: es ist gar nicht u n w a h r s c h e i n l i c h, statt: es ist gar nicht wahrscheinlich.

Fro

[illegible]

Brom

Fr[illegible]

[illegible]

Schlossberger, Julius Eugen,

Lehrbuch der organischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirthschaft

Stuttgart 1852